

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND III.

---

I. *Ueber die Electricitätsleitung und Electrolyse der chemischen Verbindungen; von Dr. L. Bleekrode.*

---

## §. 1. Einleitung.

Als Resultat seiner electrolytischen Untersuchungen gibt Hittorf<sup>1)</sup> namentlich an, dass die Electrolyte dadurch charakterisirt sind, dass in ihnen die entsprechenden Jonen einander vertreten können; sie sind also Salze im Sinne der neueren Chemie, und während der Electrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandtheilen ihrer Molecüle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandschaft.

Mit der Schwierigkeit dieses Austausches soll der Leitungswiderstand der Electrolyte zusammenhängen, und deshalb z. B. Wasser und Blausäure so schlecht leiten.

In der Theorie von Magnus<sup>2)</sup> wird namentlich die Substituierbarkeit des Wasserstoffs durch andere Körper in Betracht gezogen.

Es schien mir daher wünschenswerth, sowohl die Folgerungen aus den Versuchen des Hrn. Hittorf zu prüfen, als auch zu untersuchen, ob die Anwesenheit der Wasserstoffs, welcher in der Verbindung entweder durch Metalle oder durch Atomgruppen (Radicalen) vertreten ist, verknüpft ist mit der Fähigkeit für Electrolyse; diese müsste also fehlen, wenn jener Austausch auch nach chemischen Vorgängen ausbleibt. Ich habe die einfachsten Verbindungen gewählt, welche ohne Lösungsmittel flüssig zu er-

---

1) Pogg. Ann. CVI. 1859.

2) Pogg. Ann. CII. 1857.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. III.

halten waren; dazu gehören selbstverständlich die condensirten Gase und ausserdem eine grosse Anzahl von Körpern aus dem Gebiete der organischen Chemie; wie z. B. die organischen Metallradicale, die Substitutionsproducte des Ammoniaks u. s. w. Es sind bis jetzt nur sehr wenige organische Substanzen auf ihre Electrolysirbarkeit in dieser Weise untersucht; ich glaubte auch deshalb, dass es nicht ohne Interesse sein würde, diese Lücke auszufüllen.

### §. 2. Einrichtung der Versuche.

Das Material für diese Versuche war ziemlich beschränkt, indem ich Verbindungen auszuwählen hatte, die ein Metall oder Wasserstoff enthielten und zu gleicher Zeit in flüssigem Zustande erhalten werden konnten, sei es direct, oder durch hohen Druck, wie die Gase, oder durch Temperaturerhöhung. Es war am bequemsten, für die condensirten Gase die Faraday'sche Methode anzuwenden. Deshalb wurden sie in dickwandige Röhren eingeschlossen, in deren beide Enden ausgeglühte Platindrähte als Electroden eingeschmolzen waren. Der eine durchlief die ganze Länge des Rohres und näherte sich dem anderen bis 1, 2 oder 3 mm. Beide waren durch die Flüssigkeitsschicht getrennt, und die Glasleitung wurde durch diese Anordnung sehr erschwert, meist beseitigt. Auch die übrigen Substanzen, welche keinen hohen Druck zum Flüssigwerden brauchten, wurden in kurze gerade Röhren eingeschlossen, so dass also kleine Quantitäten ausreichten. Die Leitungsfähigkeit der electrolysirten Stoffe wurde aus der Ablenkung der Nadel eines Galvanometers mit Windungen von dünnem Drahte geschätzt, in dem der Strom von zwei in destillirtes Wasser eingesenkten Zink- und Silberdrähten schon eine Ablenkung von  $5^{\circ}$ , von zwei Silberdrähten in Wasser, die in die Leitung eingeschaltet waren, von  $2^{\circ}$  ergab. Zur Erzeugung des Stromes für die electrolytischen Versuche diente erstens eine galvanische Batterie von 20 grossen Bunsen-Deleuil'schen Elementen, zweitens eine Batterie von 40 Elementen, welche im Voltameter

600 ccm Knallgas pro Minute entwickelte, und drittens eine Batterie von 80 Elementen, welche 840 ccm pro Minute producirt. Andere Versuchsreihen wurden mit Inductionsströmen angestellt; ich benutzte dazu ein Ruhmkorff'sches Inductorium mit einer Funkenlänge von 15 mm und ein zweites, dessen Funken eine Länge von 42 bis 70 mm erreichten.

So viel mir bekannt, sind für electrolytische Zwecke, ausser bei den Versuchen von Lapschin und Tichanowitsch<sup>1)</sup>, keine so starken Ströme angewendet worden, namentlich nicht bei den von mir untersuchten Substanzen.

Die Chlorsilberbatterie von Hrn. Warren de la Rue in London liefert noch bei weitem stärkere Ströme; meine Experimente mit derselben werde ich in einem besonderen Abschnitte besprechen.

Der Strom wurde durch die Flüssigkeit und zugleich durch das Galvanometer geführt; es liesse sich aber fragen, ob die Ablenkung nicht etwa durch die Leitung des Stromes in dem Glasrohre<sup>2)</sup> und durch eine metallische, nicht electrolytische Leitung bedingt wäre. Um die etwaige Leitung durch das Glas zu bestimmen, falls sich nur eine geringe Ablenkung der Galvanometernadel zeigte, wurde durch Umkehren des Rohres die Flüssigkeit zwischen den Electroden entfernt. Die Leitung konnte nur noch durch die Glaswände geschlossen sein. Die jetzt noch zurückbleibende Ablenkung habe ich die Glasleitung genannt.

Da bisher keine Versuche vorliegen, nach denen ausser den Legirungen zusammengesetzte Körper nur metallisch und nicht zugleich electrolytisch leiten, so glaubte ich aus der Ablenkung der Galvanometernadel nicht nur auf die Leitungsfähigkeit der Verbindung schliessen zu können, sondern auch auf eine Electrolysirbarkeit, obgleich ich meistentheils keinen Polarisationsstrom beobachten konnte.

1) Bull. de l'Ac. de Petersb. IV. 1861.

2) Vgl. Beetz, Pogg. Ann. XCII. p. 465.

## §. 3. Electrolyse des Wassers.

Die bisherigen Versuche, namentlich auch die neueren Beobachtungen von Kohlrausch, beweisen, dass Wasser und Alkohol bei möglichster Reinheit den Strom kaum noch leiten.

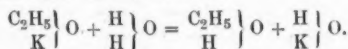
Auch Lapschin und Tichanowitsch fanden, dass Alkohol den Strom von 1000 Elementen nur leitete, wenn er Feuchtigkeit aufgenommen hatte.

Diese beiden Körper, welche jedenfalls den schlechten Leitern angehören, zeigen schon, dass die Anwesenheit des Wasserstoffs, welcher leicht gegen Metalle ausgetauscht werden kann, nicht immer eine für die Electrolyse hinreichende Leitung bedingt. In beiden können wir den Wasserstoff direct durch Kalium und Natrium vertreten lassen; beim Wasser auch durch Eisen, und doch scheint diese Eigenschaft hier keine besondere Bedeutung für die Leitung zu haben. Auch die Wahlverwandtschaft scheint hier keinen Antheil daran zu haben, sonst dürfte die Electrolyse dieser Körper nicht so zweifelhaft sein, da wir mehrere Reactionen kennen, worin sie ihre Bestandtheile austauschen, z. B. Wasser mit Kaliumoxyd, Wasser mit den Alkoholaten<sup>1)</sup>; also in beiden Fällen mit Electrolyten. Beim Alkohol fordert jedoch die Zersetzung, z. B. mit den Chlormetallen, eine Temperaturerhöhung.

## §. 4. Electrolyse der flüssigen Wasserstoffsäuren.

Die Verbindung des Wasserstoffs mit den Metalloiden wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. liefert Körper, deren Electrolyse für den Zweck dieser Untersuchung von besonderem Interesse war, da sie zahlreiche chemische

1) In diesem Falle ist die Reaction:



Dieses Alkoholat ist ein Electrolyt; mit der Batterie von 20 B.-E. fand eine starke Gasentwicklung statt, wobei die Flüssigkeit sich braun färbte.



Reactionen zeigen, und fast alle bis jetzt nur in Wasser gelöst auf Electrolysirbarkeit geprüft waren. Da alle gasförmig sind, mussten sie condensirt werden.

Die Faraday'sche Methode zeigte sich hier als die zweckmässigste; sie gibt ziemlich leicht eine hinreichende Quantität von grosser Reinheit. Bei der Condensation des Chlorwasserstoffs u. s. f. wurde wie folgt verfahren: Nachdem in das längere Ende eines starken Glasrohres ein Platindraht eingeschmolzen war, der bis zum anderen Ende reichte, wurde concentrirte Schwefelsäure zur Hälfte eingegossen, und darauf, getrennt durch eine kleine Scheidewand von Löschpapier, Chlorammoniumkrystalle geschichtet. Weiter wurde das zweite Röhrende umgebogen und daselbst ein kleiner Platindraht als zweite Electrode beim Schliessen des Rohres eingeschmolzen, der sich dem ersten bis auf 2 oder 3 mm näherte. Beide Metalldrähte waren also nie mit demselben Ende des Rohres verbunden, wodurch die Glasleitung erschwert wurde. Jetzt wurden durch Schütteln und zweckmässige Bewegung die Substanzen zur Entwicklung des Gases mit einander zusammengebracht und die Einwirkung durch eine mässige Erwärmung unterstützt, wobei besonders der Ueberführung der Zersetzungsproducte vorzubeugen war. Bei allen Versuchen gelang es schliesslich, im umgebogenen Theile der Röhre eine vollkommen reine Menge des flüssigen Gases anzusammeln. Der flüssige Schwefelwasserstoff wurde bereitet aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure aus einem Gemisch von Jod, Jodkalium und feuchtem rothem Phosphor; Bromwasserstoff aus flüssigem Brom und einem Gemisch von Bromkalium und feuchtem rothem Phosphor; Arsenikwasserstoff aus Arsenzink und verdünnter Schwefelsäure, Cyanwasserstoff aus Quecksilbercyanid durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Abkühlung. Nöthigenfalls war eine kleine Menge Chlorcalcium oder Aetzkalk zum Trocknen in dem umgebogenen Theile der Röhre aufgeschichtet.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche mit diesen Körpern.

Tabelle 1.

Verbindung.	Galvanische Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenlge. = 15 mm.	Funkenlge. = 70 mm.	
HCl	A = 0	G = 0 A = 0	A = 4 <sup>0 2)</sup>	A = 10 <sup>0</sup>	Funkenentlad. in der Fl. u. Zertrümm. der Röhre.
HBr	A = 3 <sup>0</sup>	G = 3 <sup>0</sup> A = 3 <sup>0</sup>	A = 0	A = 8 <sup>0</sup>	Funkenentl. und Zertrümm. der Röhre.
HJ	A = 0	G = 0 A = 0	A = 0	A = 6 <sup>0</sup>	Wärmeentw. merkbar. Jod ausgeschied.
H <sub>2</sub> S	A = 0	G = 0 A = 0	A = 0	A = 6 <sup>0</sup>	Funkenentl. u. Wärmeentw. merkbar. Zertrümm. d. Röhre.
H <sub>3</sub> As	—	G = 0 A = 0	A = 0 <sup>3)</sup>	—	Keine Entladung; Entfernung der Electroden = 3 mm.
H Fl	Spur	—	—	—	—
HCN	A = 90 <sup>0</sup>	A = 90 <sup>0 1)</sup>	A = 3 <sup>0 4)</sup>	—	Funke violett.

1) und 2) starkes Aufbrausen an den Electroden. 3) Wellenartige Bewegung an der Oberfläche. 4) Funkenentladung und Wärmeentwicklung.

In der Tabelle bezeichnet A] die Ablenkung der Galvanometernadel beim Durchgang des Stromes durch die Flüssigkeit, G die der Glasleitung entsprechende Ablenkung.]

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die meisten Wasserstoffsäuren ausserordentlich schlechte Leiter für den galvanischen Strom sind. Dieses Verhalten ist um so beachtenswerther, als hier Verbindungen vorliegen, welche in Wasser gelöst, (ebenfalls einem sehr schlechten Leiter) den besten Leitern und Electrolyten angehören. Eben deshalb, weil eine geringe Spur Wasser ausreicht, die Leitung sehr zu verbessern, kann das negative Resultat

die hinlängliche Reinheit der condensirten Gase beweisen<sup>1)</sup>. Nur die Cyanwasserstoffsäure macht eine Ausnahme, da sie schon durch den Strom von drei oder fünf kleinen B.-E. zersetzt wird. Ich habe das Gas ganz trocken zu condensiren versucht, indem ich trockenes Quecksilbercyanid durch trockenen Schwefelwasserstoff zersetzte und das gebildete Gas über Phosphorsäureanhydrid leitete, bevor es in die Condensationsröhre kam. Am negativen Pole war Gasentwicklung (Wasserstoff), und am positiven Pole wurde wahrscheinlich Cyanplatin gebildet, welches die Flüssigkeit gelb färbte. Uebrigens ist diese Verbindung sehr leicht auf chemischem Wege zersetzbar; schon durch Licht zerfällt sie unter Bildung von Ammoniak. Auch der Electricität von hoher Spannung gegenüber bewahren diese Körper ihre isolirenden Eigenschaften, indem nur die grössere Funkenentladung bei einer Entfernung der Electroden von 2 bis 4 mm in ihnen auftritt. Die Leitung von Inductionsströmen ist in diesem Falle complicirt, da es schwierig ist, zu entscheiden, ob bloß eine mechanische Entladung stattfindet, welche durch Wärmeentwicklung eine Art von Dissociation der Verbindung veranlasst, oder ob sie noch von einer eigentlichen electrolytischen Wirkung begleitet wird.

Bei der Chlorwasserstoffsäure<sup>2)</sup> wurde schon mit mäs-

---

1) Dieser Einfluss geringer Beimischungen ergibt sich z. B. aus einer Beobachtung von Becquerel, der Alkohol mit einer Batterie von 50 Elementen zersetzen konnte, wenn nur  $\frac{1}{1000}$  Kali zugefügt war. Despretz fand die Electrolyse des Wassers mit  $\frac{1}{2000}$  Schwefelsäure verschieden von der des destillirten Wassers. Auch Kohlrausch hat hierauf hingewiesen. Pogg. Ann. Ergzbd. VIII. p. 4.

2) Die Leitung des Chlorwasserstoffs und Fluorwasserstoffs in flüssigem Zustande ist auch von Gore untersucht worden. (Proc. Roy. Soc. 1869. p. 256.) Mit einer Säule von 10 Smee-Elementen und in einer Entfernung der Electroden von 0,16 mm zeigte sich eine kleine Ablenkung am Galvanometer; auch mit dem Inductorium war Leitung merkbar von chemischer Wirkung begleitet. Gore glaubt jedoch, dass das verflüssigte Gas nicht völlig rein gewesen sei. Fluorwasserstoff zeigte mit Goldelectroden fast keine Leitung.

sigen Inductionsströmen ein Aufbrausen an den Electroden beobachtet. Um die Ursache hiervon festzustellen, wurden die Inductionsströme (15 mm Funkenlänge in Luft) während vier Stunden durch die flüssige Säure geleitet, wobei keine Funkenentladung stattfand. Der die Säure enthaltende Theil der Röhre war in eine Kältemischung gesetzt, wodurch wenigstens die Temperatur auf  $0^{\circ}$  blieb. Am Ende des Versuches konnte keine Oberflächenänderung der Platinelectroden bemerkt werden. Bei sehr starker Abkühlung der Röhre nahm man kein Aufbrausen mehr wahr, dagegen eine wellenartige Bewegung der Oberfläche (s. w. u.). Wenn jetzt die Röhre aus der Kältemischung in die Luft gebracht wurde, trat bald das Aufbrausen an den Electroden wieder ein; demnach war die Gasentwicklung nur eine Folge der erhöhten Temperatur der Electroden durch die Entladungen. Am Galvanometer wurde nachher keine Polarisation beobachtet; es könnte indess die Flüssigkeit doch noch so weit leitend gewesen sein, dass der Oeffnungs- und auch der Schliessungsstrom durchgeleitet wären, oder der Widerstand der Flüssigkeit könnte für eine Ablenkung durch den Polarisationsstrom zu gross gewesen sein.

So wie das Leitungsvermögen dieser flüssigen Körper ein ganz anderes ist als im gelösten Zustande, ebenso ist ihr chemischer Charakter alsdann sehr verschieden. Ich habe dieses bei der Chlorwasserstoffsäure nachweisen können, indem ich in die Condensationsröhre vor der Schliessung einen blanken Zinkstreifen einlegte und darauf das Gas condensirte, so dass dann das Metall ganz in die Flüssigkeit eingetaucht war. Nach sieben Wochen konnte man erst hier und da auf dem Streifen kleine weisse Punkte von Chlorzink wahrnehmen; übrigens war das metallische Aussehen ziemlich gut bewahrt. Nach fast einem Jahre konnte man einen geringen weissen Niederschlag in der Röhre sehen. Beim Oeffnen der Röhre wurde der Zinkstreifen in der Luft gleich feucht, durch die hygroskopische Eigenschaft des abgelagerten Chlorzinks.

Auf einem Kupferstreifen war erst nach vier Monaten etwas weisses Pulver sichtbar, und später bildete sich allmählich ein weisser Niederschlag in der Röhre, höchst wahrscheinlich von wasserfreiem Kupferchlorür<sup>1)</sup>. In flüssigem Schwefelwasserstoff wurde ein Zinkstreifen erst nach zwei Wochen deutlich angegriffen unter Bildung eines weissen Niederschlages (Schwefelzink) auf dem Boden der Röhre. Silber- und Kupferfäden wurden schon vor der Condensation von der Säure in Gasform mit einer Schwefelverbindung bedeckt, die sie dann vor weiteren Angriffen schützte. Danach tauschen die flüssigen Wasserstoffsäuren ihren Wasserstoff sehr schwierig gegen Metalle aus, mit denen sie sonst, in Wasser gelöst, sofort Chlormetalle bilden. Man könnte vielleicht glauben, dass diese Schwierigkeit durch das Experiment selbst bedingt sei, indem die erst gebildete Schicht des Chlormetalles oder der ausgeschiedene Wasserstoff infolge des hohen Druckes (50 bis 60 Atmosphären) an dem Metalle haften bleibt und weiter schützend wirkt. Indess gibt Gore (l. c.) bestimmte andere Beweise einer schwächeren chemischen Activität, indem die flüssige Chlorwasserstoffsäure auf Aetzkalk nicht, auf Metalloxyde und Carbonate, mit Ausnahme des kohlen-sauren Kalkes, nur sehr langsam, flüssige Fluorwasserstoffsäure nur auf Kalium und Natrium, nicht auf andere Metalle mit lebhafter Wasserstoffentwicklung einwirkt<sup>2)</sup>.

Endlich könnte vielleicht die äusserst geringe Löslichkeit der neu gebildeten Substanzen in den flüssigen Säuren von Einfluss sein; sie scheinen nur sehr langsam, wenn einmal gelöst, zu diffundiren, und schliesslich am Boden der Röhre sich abzulagern. Für diese Auffassung spricht ein von mir angestellter Versuch, wonach kohlen-saurer Kalk von gewöhnlichem wässerigen Chlorwasserstoff selbst unter einem Drucke von 50 — 60 Atmosphären zersetzt

1) Aehnliche Versuche von Gore mit einem Blei-, Eisen- und Magnesiumstreifen s. Phil. Mag. XXIX. p. 549 und Proc. Roy. Soc. 1869.

2) Mit Fluorwasserstoff war der Druck nicht höher als eine Atmosphäre.

wird; hierbei konnte also das Wasser lösend wirken. Es ist danach sehr zweifelhaft, ob der schwierige Austausch des Wasserstoffs in den flüssigen Gasen von ihrem speciellen chemischen Charakter bedingt wird, und es gibt daher noch keinen wesentlichen Grund, ihr schlechtes Leitungsvermögen mit demselben zu verknüpfen. Ausserdem ist es erwiesen, dass eine directe Einwirkung des hohen Druckes beide Erscheinungen nicht veranlasst haben kann. Die Versuche von Favre, Berthelot und Cailletet haben gezeigt, dass sogar ein Druck von 300 Atmosphären die chemischen Erscheinungen nicht direct beeinträchtigt, ebenso beobachtete Gassiot<sup>1)</sup> die Electrolyse des Wassers noch unter dem Drucke von 86 Atmosphären.

Herwig fand neuerdings keine bedeutende Aenderung des Leitungsvermögens bei einer Kupfersulfatlösung unter dem Drucke von 18 Atmosphären; es gibt also keine Gründe, dem Drucke in diesen Fällen eine directe Einwirkung auf die Resultate zuzuschreiben.

#### §. 5. Electrolyse der Anhydride.

Da eine Anzahl von Anhydriden gar keinen Wasserstoff in ihrer Zusammensetzung haben, so sollten sie, den früheren Hypothesen gemäss, den schlechten Leitern angehören. Ich wählte zur Prüfung nur diejenigen, welche möglichst rein dargestellt werden konnten und ohne Zersetzung schmelzbar waren. Daher war das Material beschränkt, das Salpetersäureanhydrid und das Phosphorsäureanhydrid z. B. konnten deshalb nicht angewandt werden, und nur zwei Gase, die schweflige Säure und die Kohlensäure brauchten condensirt zu werden. Erstere wurde durch eine Kältemischung flüssig gemacht, die andere nach der Faraday'schen Methode aus dem Ammoniumbicarbonat und verdünnter Schwefelsäure. Die folgende Tabelle umfasst die Resultate:

1) Jahresber. f. Chemie 1854. p. 523.

Tabelle 2.

Ver- bindung.	Galvanische Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenige. = 16 mm.	Funkenige. = 70 mm.	
Anhydrid:					
Schweflige Säure $\text{SO}_2$	Spur.	Spur.	A = 0	A = 10°	Keine Funkenentlad. aber Aufbrausen an den Electroden.
Schwefelsäure $\text{SO}_3$	A = 0	A = 8° G = 6°		A = 90°	Starkes Aufbrausen an den Electroden.
Kohlensäure $\text{CO}_2$	A = 0	A = 0 G = 0	Spur.	Funken- entladung.	Zertrümmer. d. Röhre bei der Entladung.
Borsäure $\text{Bo}_2\text{O}_3$	A = 0				Keine Leitung des Stromes v. 950 B.-E. (L. und T.)
Arsenige Säure $\text{As}_2\text{O}_3$	A = 0				
Chromsäure $\text{CrO}_3$	Leiter.	A = 90°		A = 10°	
Osmiumsäure $\text{OsO}_4$	A = 0	A = 0		A = 40° und Zersetz.	Ein schwarzer Rück- stand bei der Ent- lad. ausgeschieden.
Vanadinsäure $\text{VO}_3$	A = 30°				Zersetzung und Gas- entwicklung durch den galv. Strom.
Molybdän- säure $\text{MoO}_3$	Leiter.				Zersetzung und Gas- entwicklung durch den galv. Strom.
Essigsäure $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$	A = 25°	A = 40°	A = 4° Gasentw. an den Electrod.	A = 6°	Mit dem galv. Strome starke Gasentwicke- lung u. Polarisation der Electroden.
Benzoëssäure $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$	A = 3°		Funken- entlad.		Bei Abstand der Elec- troden von 1 mm Funken mit Absatz von Kohle.
Phtalsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$	A = 20°		A = 6° Keine Fun- kenentlad.		Mit dem Inductorium starke Zersetzung u. Gasentwicklung an beiden Electroden.
Apfelsäure $(\text{C}_2\text{HO})_2\text{O}$	A = 8°		Zersetz. ohne Funk.		Entfernung der Elec- troden = 3 mm.
Buttersäure $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2\text{O}$	A = 3°		Funken- entladung.		Funken mit blauer Farbe. Entfernt. der Electrod. = 1 1/2 mm.



Die Tabelle umfasst drei Gruppen von Anhydriden; nämlich die Anhydride, in welchen der Sauerstoff mit einem Metalloide verbunden ist, die Anhydride der organischen Säuren und die Anhydride, welche ein Metall enthalten. Die erste Gruppe zählt sehr schlechte Leiter; bei der schwefligen Säure und der Schwefelsäure (Ablenkung von nur 2° mit 80 B.-E.) ist die Leitung kaum merkbar, es kann dieselbe noch von einer Spur Wasser herrühren, da die Bereitung der ersten Verbindung durch eine Kältemischung geschah, und die zweite, obgleich sie eine gut krystallisirte Substanz bildet, doch äusserst hygroskopisch ist. Der Wasserdampf aus der Luft ist hierbei sehr schwierig zu beseitigen; besser gelingt dies bei der Kohlensäure, welche dann auch gar keine Leitung zeigt <sup>1)</sup>.

Von den chemischen Reactionen dieser Körper im flüssigen Zustande ist wenig bekannt; verschiedene Metalle wirken auf sie bei einiger Temperaturerhöhung reducirend ein; flüssige Kohlensäure übt nach Gore keine chemische Wirkung aus, hat ein sehr geringes Lösungsvermögen und wird nur von den Alkalimetallen reducirt. Die Anhydride, welche Metalle enthalten, gehören (soweit bekannt) zu den guten Leitern mit Ausnahme der Osmiumsäure. Diese Verbindung (welche schon bei 40° schmilzt) wird von einem sehr starken galvanischen Strome (80 B.-E.) nicht zersetzt, obgleich ihre chemischen Eigenschaften denen der drei anderen Anhydride analog sind, welche schon mit einer Batterie von 16 B.-E. gespalten wurden <sup>2)</sup>; sie tritt ebenso leicht ihren Sauerstoff an oxydirbare Körper ab, wie diese. In ähnlicher Weise zeigt sich, dass leichte chemische Zersetzbarkeit nicht ein gutes Leitungsvermögen bedingt, an der Untersalpetersäure ( $\text{NO}_2$ ), welche wohl nicht den Anhydriden angehört, daher auch nicht in

1) Gore, Philos. Trans. I. 1861. p. 83. Als die Electroden 2 mm von einander entfernt waren, ging der Strom von 40 Smee-Elementen nicht durch; ebenso wenig die Entladung eines Inductoriums, wenn nur 0,2 mm Flüssigkeit die Electroden trennte.

2) Vgl. die Versuche von Buff Pogg. Ann. CX. p. 267. 1859.

obige Tabelle aufgenommen ist. Das Gas wurde durch eine Kältemischung flüssig gemacht und war vollkommen rein. In diesem Zustande leitete sie den galvanischen Strom von 80 B.-E. durchaus nicht und bei einer Entfernung der Electroden von nur 1 mm konnte ein Inductionsfunken von 15 mm Länge nicht durchgehen. Und doch hätte nach der Hittorfschen Theorie diese Verbindung ein Electrolyt sein sollen, da sie mit Wasser oder mit Kalihydrat eine Zersetzung durch Wahlverwandschaft erleidet. Im flüssigen Zustande wirkt sie auf Metalle und Metalloxyde, mit denen sie salpetersaure Salze unter Entbindung von Stickstoffoxyd bildet <sup>1)</sup>. Ebenso wie bei Fluorwasserstoff war auch hier der Druck nur der der Atmosphäre, und die Metalle, wie Blei, Quecksilber, Kalium und Natrium wirkten noch bei sehr niedriger Temperatur ein, wenn auch etwas träge. Die chemischen Eigenschaften scheinen also durch den tropfbaren Zustand allein nicht beeinträchtigt zu werden.

Die Anhydride der organischen Säuren sind, soweit die Prüfung angestellt wurde, Leiter, ohne dass jedoch behauptet werden kann, es sei damit eine leichte chemische Zersetzbarkeit verknüpft. Zwar wird im Essigsäureanhydrid der Wasserstoff von Kalium und von Zink direct ausgetrieben, die gegenseitige Zersetzung mit anderen Verbindungen tritt aber nur bei höheren Temperaturen ein; bei der Benzoëssäure und der Phtalsäure tritt öfters das ganze Molecül, ohne zersetzt zu werden, in die neue Verbindung.

§. 6. Electrolyse der Amine und Amide (Ammoniaksubstitute).

Zunächst untersuchte ich das Ammoniak selbst. Mit dem Gase wurde Chlorsilber oder Chlorcalcium gesättigt und mit denselben Aetzkalk und Natrium in das Condensationsrohr eingeschlossen, um beim Austreiben des Gases

1) Richard Müller, Liebig Ann. CXXII. p. 1. 1859.

durch Erwärmung noch die letzten Spuren von Wasser zu beseitigen. Das abgeschiedene flüssige Ammoniak wurde mehrfach auf das Natrium zurückgegossen und von neuem überdestillirt<sup>1)</sup>.

Das flüssige Ammoniak ist ein guter Leiter und wird vom Strom zersetzt. Die Batterie von 20 B.-E. gab schon eine Ablenkung der Multiplicatornadel von 5° bis 10°, welche mit 80 B.-E. auf 90° stieg. Dabei zeigte sich dann die eigenthümliche Erscheinung einer reichlichen Gasentwicklung, wobei zugleich die Flüssigkeit hellblau gefärbt wurde; diese Färbung verschwand, sobald der Strom aufhörte, ausserdem wurde die Flüssigkeit sehr warm. Das Ammoniak verhält sich also als Electrolyt; die positive Electrode schwärzte sich, und ein deutlicher Polarisationsstrom konnte nachher beobachtet werden. Es war nicht möglich, über die Zersetzungsproducte bestimmt zu entscheiden; eine Spaltung in H und NH<sub>2</sub> ist möglich, obgleich NH<sub>2</sub> nur in Verbindung mit Metallen bekannt ist<sup>2)</sup>. Die Tabelle 3 a. f. S. umfasst die Resultate mit den dem Ammoniak analogen Körpern.

Es gehören zu dieser Reihe nur zwei condensirte Gase, das Ammoniak und das Methylamin, die übrigen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder schmelzbar, ohne Zersetzung. Eine bestimmte Electrolyse findet statt bei dem Ammoniak, dem Aethylamin und dem Methylamin,

1) Ich habe auch die Condensation mit flüssiger schwefliger Säure versucht; es steht aber dann eher eine Verunreinigung mit Wasserdampf aus der Luft und die Bildung von schwefligsaurem Ammoniak zu befürchten.

2) Weyl (Pogg. Ann. CXXI. p. 607) beschreibt die Bildung des Körpers  $\begin{matrix} \text{NH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ . Er erhielt eine blaue Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur von 12° bis 14° zerfällt. Es zeigt sich die beginnende Zersetzung durch eintretende Entfärbung der vorher tief dunkelblauen Flüssigkeit und endet unter Zurücklassung völlig farblosen Ammoniaks als leicht beweglicher Flüssigkeit. — Dieses stimmt überein mit meinen Beobachtungen und es konnte also auch hier Ammonium ausgeschieden sein nach der Reaction:  $2\text{NH}_3 = \text{NH}_4 + \text{NH}_2$ .

Verbindu

Ammoniak

Aethylamin

Diäthylamin

Triäthylamin

Methylamin

Dimethylamin

Trimethylamin

Amylamin

Propylamin

Allylamin

Phenylamin

Diphenylamin

Aethylanilin

Naphthylamin

Tabelle 3.

Verbindung.		Galvanische Batterie.		Inductorium		Bemerkungen.
		20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenlge. = 15 mm.	Funkenlge. = 70 mm.	
Ammoniak	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$G = 0$ $A = 5^0$	$G = 0$ $A = 90^0$	$A = 10^0$ starkes Aufbrausen.	$A = 20^0$ keine Funkenentl. $A = 8^0$	Durch den galvan. Strom Gasentwicklung, Flüssigkeit blau.
Aethylamin	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$A = 4^0$	$A = 20^0$	$A = 4^0$	starke Erwärmung.	Keine Funkenentladung.
Diäthylamin	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$A = 3^0$				Funkenentl. bei Entfernung der Electroden auf 3 mm.
Triäthylamin	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{N}$	$A = 0$	$G = 0$ $A = 4^0$	Keine Funkenentl.		Bei Entf. d. Electr. bis 1 mm Entl. d. Induct durch eine wellenartige Beweg. d. Flüssigkeit.
Methylamin	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$A = 7^0$	$A = 20^0$ Gasentwicklung.	$A = 5^0$ starke Erw. u. Aufbr.	$A = 9^0$ keine Funkenentl.	
Dimethylamin	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$A = 6^0$		Starke Zersetzung u. Gasentwicklung.		Keine Funkenentl. bei Abstd. der Electroden von 2,5 mm.
Trimethylamin	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{N}$	$A = 0$	$A = 4^0$	Funkenentl. u. starke Erwärm.		Entfernung d. Electroden = 2 mm.
Amylamin	$\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$		$A = 10^0$	Funkenentladung. b. Entf. der Electr. auf 2 mm.		Bei grösserer Entf. als 2 mm Erschütterungen merkbar a. d. längeren Electrode.
Propylamin	$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$G = 0$ $A = 0$		Funkenentladung.		Bei gering. Entf. d. Electr. als 2 mm. schlag. Funk. durch mit grün. Farbe; Erschütt. d. Electr.
Allylamin	$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$A = 2^0$		Funkenentl. $A = 10^0$ starke Erw.		Entfernung d. Electroden = 2 mm.
Phenylamin	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$A = 0$	Spur.	Keine Wirkung.		Entfernung d. Electroden = 1 mm.
Diphenylamin	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$A = 0$		Funkenentl. Entf. der Electr. = 1 mm.		Schmelzbar; bei d. Entl. wird Kohle ausgeschieden.
Aethylanilin	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$A = 0$	Spur.	Funkenentladung.		Funk. schlag. durch mit hellgrün. Farbe; Entf. d. Electr. = 2 mm; Ausscheidung von Kohle.
Naphtylamin	$\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	$A = 0$	$A = 0$	$A = 0$ keine Wirkung.	Keine Leitung.	Schmelzbar; Entfernen d. Electr. = 3 mm; keine Entl.

indem schon eine Batterie von 5 B.-E. einen Polarisationsstrom nachher hervorbringt. Die Verbindungen, in denen das Alkoholradical mehr als ein Atom *H* ersetzt hat (Di- und Triäthylamin u. s. w.), zeigen eine Verringerung des Leitungsvermögens, was mit dem Zurücktreten der chemischen Reactionsfähigkeit im Einklange sein kann. So sind bei den secundären und tertiären Aminen die basischen Eigenschaften geringer, die Löslichkeit nimmt ab u. s. w. Die Reihe des Phenylamins (Anilin) umfasst sehr schlechte Leiter und beim Naphthylamin schlagen sogar die Inductionsfunken von 70 mm nicht durch.

Das chemische Verhalten dieser Körper in dem leichten Austausch ihres Wasserstoffs gegen Metalle ist nicht immer in Uebereinstimmung mit der Leitungsfähigkeit. Im Phenylamin z. B. wird Wasserstoff direct ausgetrieben von Kalium; Kupfer- und Quecksilberverbindungen bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Wahlverwandschaft; dagegen tritt mit dem gasförmigen Ammoniak der Austausch mit Kalium und Natrium, auch mit Silber nur bei Temperaturerhöhung ein. Im flüssigen Zustande scheinen sogar seine chemischen Wirkungen weit geringer zu sein. Aus den Beobachtungen von Gore<sup>1)</sup> ergibt sich, dass diese Flüssigkeit ein ziemliches Lösungsvermögen hat für gewisse anorganische Salze, so wie auch für Kalium und Natrium, aber ohne von diesen zersetzt zu werden. Weyl fand mit Quecksilber und Zink nach tagelanger Berührung keine Veränderung. Und doch zeigt das Ammoniak eine weit bessere Leitung als das Phenylamin. Die Erscheinungen der Wahlverwandschaft sind hier wenig maassgebend, da diese Körper meistens durch ihre Eigenschaft als Basis wirken, ohne selbst dabei sich zu zersetzen. Zu den doppelten Zersetzungen bedarf es oft einer starken Temperaturerhöhung, z. B. bei der Wirkung von Ammoniak auf essigsäures Aethyl, wobei Acetamid bei 130° gebildet wird, oder auf Chloracetyl (unter Bildung von Acet-

1) Proc. Roy. Soc. XX. p. 441 1872.

amid und Salzsäure), erst bei 120°. Dagegen tritt die Wirkung von Phenylamin auf Chloracetyl schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Acetanilid sehr energisch ein.

Electrolyse der Amide.

Tabelle 4.

Verbindung.	Galvan. Batterie. 20 B.-E.	Inductor. Funkenlänge. = 15 mm.	Bemerkungen.
Benzamid $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right.$	A = 90°	A = 30°	Schmelzbar; keine Funkenentladung, sondern starke Zersetzung.
Acetamid $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right.$	A = 90°		Schmelzbar.
Formamid $\text{CHO}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right.$	A = 90°	A = 15°	Flüssig; starkes Aufbrausen an den Electroden.
Butylamid $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right.$	A = 70°	A = 8°	Schmelzbar; Entf. d. Electr. = 4 mm; starke Gasentwicklung. an beiden Electr.

Diese Körper sind ausgezeichnete Leiter, daher wurden nur geringere electromotorische Kräfte zur Prüfung angewandt. Bei allen tritt eine sehr merkbare Zersetzung mit Gasentwicklung ein.

Uebrigens sprechen ihre chemischen Eigenschaften zu Gunsten der oben erwähnten Hypothesen, indem sie leicht ein Atom Wasserstoff gegen Metalle austauschen; die Zersetzungen durch Wahlverwandtschaft treten dagegen meistens nur mit Hülfe der Temperaturerhöhung ein.

#### §. 7. Electrolyse der organischen Metallverbindungen.

Diese Metallverbindungen gehören zu den schlechtesten Leitern der Electricität; selbst hohe Spannung reicht nicht immer hin, den Widerstand zu überwinden. Doch scheint eine Durchströmung bei dem Quecksilbermethyl stattzufinden; bei Entfernung der Electroden von 4 mm versuchte ich den Inductionsstrom durchzuleiten, dessen Funkenlänge in Luft 15 mm war; es trat keine Entladung durch die

Flüssigkeit ein, selbst nicht bei Annäherung bis auf 2 mm, aber dieselbe gerieth in eine wellenartige Bewegung, wobei auch die längere Electrode in Vibration kam (s. w. u.). Als die Electroden bis 1 mm einander genähert wurden, zeigte sich die Funkenentladung.

Tabelle 5.

Verbindung.	Galvan. Batterie. 80 B.-E.	Inductor. Funkenlge. = 70 mm.	Bemerkungen.
Zinkäthyl $(C_2H_5)_2Zn$	A = 0	A = 0	Keine Funkenentladung.
Quecksilberäthyl $(C_2H_5)_2Hg$	A = 0	A = 0	Wellenartige Bewegung der Flüssigkeit.
Zinkmethyl $(CH_3)_2Zn$	A = 0	Spur	Schwache Erwärmung.
Quecksilbermethyl $(CH_3)_2Hg$	A = 0	Spur	Schwache Erwärm. bei Entf. d. Electr. auf 3 mm und Funkenentladung.
Aluminiummethyl $(CH_3)_3Al$	A = 0	A = 0	Entf. d. Electr. = 3 mm; Erschütt. d. läng. Electr.
Zinkamyl $(C_6H_{11})_2Zn$	A = 0	A = 0	Entf. d. Electr. = 3 mm; starke Erschütt. d. läng. Electr.; Funkenentl. bei 2 mm Entfernung.

Die isolirenden Eigenschaften dieser Körper lassen sich gar nicht in Einklang bringen mit den oben erwähnten Hypothesen, nach denen eine gute Leitung zu erwarten wäre<sup>1)</sup>. Sie sind charakterisirt durch eine sehr lose Bindung ihrer Bestandtheile; sie werden leicht von den meisten Agentien durch Wahlverwandtschaft zersetzt oder tauschen ihr Metall gegeneinander selbst bei gewöhnlicher Temperatur aus. So bildet sich aus dem Quecksilbermethyl mit

1) Hittorf sagt in seiner Abhandlung (l. c. p. 500) hierüber: „Frankland und Löwig ist es gelungen, auch die entschieden basischen Metalle mit Alkoholradicalen zu paaren. Die Verbindungen, welche sich wie die gewöhnlichen Salze verhalten, werden auch Electrolyte sein; soviel ich weiss, ist jedoch nichts über die Electrolyse veröffentlicht worden.“ Durch die obigen Resultate wird diese Meinung nicht bestätigt.



Aluminium Aluminiummethyl; auch wird das Quecksilber durch Zink durch doppelte Zersetzung ausgeschieden; mit Chlorblei oder mit Quecksilberchlorid bilden sich aus dem Zinkäthyl die entsprechenden Aethylverbindungen; Wasser und verdünnte Säuren verwandeln das Zinkäthyl in ein Hydrat und Aethylhydrür u. s. w.

Einige anorganische Metallverbindungen sind als sehr schlechte Leiter bekannt, z. B. das Chlorzinn ( $\text{SnCl}_4$ ); ich fand keine Ablenkung des Galvanometers mit einer Batterie von 80 B.-E. Damit könnte das chemische Verhalten übereinstimmen, da das Chlorzinn bei verschiedenen Reactionen, ohne Zersetzung, fast immer als Atomgruppe aufgenommen wird. Dasselbe gilt für das Antimonimpentachlorid und das Arsenchlorid, bei dem ich die Resultate von Buff<sup>1)</sup> jetzt mit viel stärkeren Strömen bestätigt fand. Die Verbindungen des Quecksilbers mit den Halogenen sind schmelzbar und leiten dennoch sehr schlecht die Electricität; indessen werden sie von den meisten Metallen zersetzt und scheinen auch nur durch schwache Verwandtschaft zusammengehalten zu werden. Hittorf versucht diese Thatsachen mit einander in Uebereinstimmung zu bringen, indem er bemerkt, dass die Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft ausbleiben, da die Sauerstoffsäuren, welche als die stärksten betrachtet werden, weder im verdünnten noch im concentrirten Zustande, weder in der Kälte noch in der Wärme diese Verbindungen zerlegen. Aber diese Bemerkung ist nicht auf die organischen Metallverbindungen anwendbar, auf welche concentrirte und verdünnte Säuren sofort einwirken und neue Körper als Zersetzungsprodukte liefern. So z. B. gibt das Zinkäthyl mit Salzsäure Chlorzink und Aethylhydrür; das Quecksilberäthyl mit verdünnter Schwe-

1) Pogg. Ann. CX. p. 267. 1859. Buff fand keine Leitung bei diesen Körpern mit einer Batterie von 16 Elementen, und er hält das Chlorzinn für einen absoluten Nichtleiter. Lapschin und Tichanowitsch beobachteten ebenfalls keine Leitung mit dem Strome von 370 Elementen beim Antimonoxychlorid.

felsäure Aethylhydrür und eine Schwefelsäureäthylverbindung u. s. w. Das Resultat dieser Versuchsreihe ist also, dass hier keine einfache Beziehung zwischen chemischer und electrolytischer Zersetzbarkeit nachzuweisen ist.

§. 8. Electrolyse einiger einfacher Kohlenstoffverbindungen.

Tabelle 6.

Verbindung.	Galvan. Batterie 80 B.-E.	Inductorium		Bemerkungen.
		Funkenge. = 15 mm.	Funkenge. = 70 mm.	
Cyan $C_2N_2$	A = 0	A = 0, keine Funken- entladung.	Funken- entladung.	Die Funk. schlag. durch m. hellweisser Farbe, u. Kohle wird aus- geschieden.
Schwefelkohlen- stoff $CS_2$	A = 0	Funken- entladung.		Entf. d. Electr. = 1 mm; Kohle wird ausgesch.
Kohlenstoff- dichlorid $C_2Cl_4$	A = 0	A = 40, keine Funkentl.	Funken- entladung.	
Kohlenstofftri- chlorid $C_2Cl_6$	A = 0	A = 20, Erwärm.	Funken- entladung.	Schmelzbar bei 160°.
Kohlenstofftetra- chlorid $CCl_4$	A = 0	A = 0	Funken- entladung.	

Die Versuche stimmen darin überein, dass alle diese Verbindungen ausserordentlich schlechte Leiter für den galvanischen Strom sind. Bei den zwei ersten habe ich dies noch mit einer viel stärkeren Batterie nachweisen können (§. 10).

In chemischer Beziehung zeigt sich das Cyan, obgleich es in Lösung in Wasser oder Ammoniak schnell zersetzt wird, als condensirtes Gas als ein äusserst indifferenter Körper von sehr geringem Lösungsvermögen. Gore<sup>1)</sup> fand, dass von 32 Substanzen nur 14 aufgelöst wurden, und keine zeigte eine starke chemische Einwirkung.

Schwefelkohlenstoff indess zersetzt sich in Berührung mit gewissen Verbindungen und zeigt mit Electrolyten den

1) Proc. Roy. Soc. XX. p. 67.

Austausch durch Wahlverwandtschaft. Kaustisches Kali z. B. löst denselben und bildet kohlen-saures Kali und ein Sulfocarbonat; mit Ammoniaklösung entsteht ein Sulfocarbonat und Sulfocyanammonium u. s. w. Dennoch leitet er nicht den Strom einer Batterie von 950 B.-E. Die Chlorverbindungen des Kohlenstoffs sind auch fast isolirend, die Inductionsfunken von 50 mm z. B. schlagen im Kohlenstofftetrachlorid nicht durch eine Strecke von 10 mm, sondern gleiten längs der inneren Wände des Rohres. Hier finden indess auch Zersetzungen durch Wahlverwandtschaft, z. B. mit Kalihydrat, nur nach längerer Zeit und mit Temperaturerhöhung statt, und die Säuren wirken nur bei Gegenwart eines Metalles ein. Dieses Verhalten würde also einigermaassen für die Hittorf'sche Hypothese sprechen; auch mit Rücksicht auf die Rolle, welche der Wasserstoff bei der Electrolyse spielen könnte ist zu beachten, dass diese schlechten Leiter gerade Verbindungen sind, die gar keinen Wasserstoff enthalten<sup>1)</sup>.

§. 9. Electrolyse einiger Kohlenwasserstoffe und Haloidverbindungen der Alkoholradicale.

Nur zwei der von mir untersuchten Verbindungen, das Diäthyl und Dimethyl (Aethylhydrür) brauchten condensirt zu werden. Dieses gelang leicht, indem sie nach der Frankland'schen Methode aus Jodäthyl und Jodmethyl durch Zersetzung mit Zink bei hoher Temperatur bereitet wurden. Die Resultate sind in Tab. 7 (p. 182–184) zusammengestellt. Da einige dieser Körper sich gegen die Säuren indifferent verhalten und auch ihren Wasserstoff nicht gegen Metalle auswechseln, andere dagegen die gegenseitige Zersetzung zeigen, so geben sie wieder Gelegenheit, die erwähnten Hypothesen zu prüfen. Dem galvanischen Strome gegenüber verhalten sich die geprüften Kohlenwasserstoffe als sehr schlechte Leiter; ihr chemisches Verhalten gegen die stärksten Säuren, wie Salpetersäure

1) Eine ähnliche Bemerkung gilt für die Anhydride, welche aus Sauerstoff und einem Metalloid gebildet sind (Tab. 2), und für das  $\text{NO}_2$ .

Tabelle 7.

Verbindung.	Galvan. Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenlge. = 15 mm.	Funkenlge. = 70 mm.	
Diäthyl (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	A 0	A 2 <sup>0</sup>	A = 2 <sup>0</sup>	A = 10 <sup>0</sup>	Starke Nebel bild. sich und Aufbraus. ohne Funkenentladung.
Chloräthyl C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	2 <sup>0</sup>	3 <sup>0</sup>		Funkenentladung.	
Jodäthyl C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	Spur.	2 <sup>0</sup> (G=0)	A = 5 <sup>0</sup>	Starke Erwärm. und Ausscheid. von Jod.	Entf. d. Electr. = 1 mm.
Sulfäthyl (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	Spur.	2 <sup>0</sup>	A = 20 <sup>0</sup>		Funkenentl. u. d. Flüss. wird gefärbt. D. Funken schlag. durch m. grüner Farbe.
Bromäthyl C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br		2 <sup>0</sup>	Starkes Aufbraus.		Zersetzt. durch d. Inductstr. u. d. Flüss. färbt sich gelb.
Aethylenbichlorid C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0	3 <sup>0</sup> (G=0)	Funkenentladung.		
Aethylenbromid C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	0	0		Keine Wirkung.	
Mercaptan C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	0		Spuren von Leitung.		Bisweil. tritt Funkenentladung ein.
Dimethyl (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0		A = 4 <sup>0</sup> starkes Aufbraus.	Keine Funkenentlad.
Jodmethyl CH <sub>3</sub> J	4 <sup>0</sup>		Starke Wärmeentwicklung.	A = 5 <sup>0</sup> Funkenentladung.	Die Flüss. wird sehr warm aber nicht gefärbt bei d. Entlad.
Amylen C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0	0	A = 0 keine Wirk.	Funkenentladung.	Funken schlagen durch mit grüner Farbe.
Amylenbromid C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>	2 <sup>0</sup>	4 <sup>0</sup>	A = 0	A = 15 <sup>0</sup> Funkenentladung.	
Chloramyl C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl		4 <sup>0</sup>	A = 4 <sup>0</sup> Funkenentladung.	A = 30 <sup>0</sup>	Die Flüss. wird durch d. Entl. schwarz gef.
Bromamyl C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	0	4 <sup>0</sup> (G=0)	A = 0	A = 6 <sup>0</sup>	Aufbraus. d. Flüss. welche gelb gef. wird.
Jodamyl C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J	0	0	A = 0	Funkenentladung A = 10 <sup>0</sup>	Viel Jod wird bei der Entl. ausgeschieden.
Sulfamyl (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> S	0		A = 0 kein Funken.		Entf. d. Electr. = 3 mm, wellenart. Beweg. d. Flüss. u. Vibrat. der längeren Electrode.

Tabelle 7.

Verbindung.	Galvan. Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenlge. = 15 mm.	Funkenlge. = 70 mm.	
Amylalkohol $C_5H_{11}OH$	A	A 0	Keine Wirkung.		L. u. T. fanden m. 900 B.-E. u. Entfern. d. Electr. von 1 mm et- was Leitung.
Trichlorallyl $C_3H_5Cl_3$	15°		Funken- entladung.		Entf. d. Electr. = 5 mm, Kohle wird von den Funkenausgeschied.
Tribromallyl $C_3H_5Br_3$	3°	15°	A = 0	Funken- entladung.	Kohle wird ausgesch. bei der Entladung.
Jodallyl $C_3H_5J$	6°	20°	A = 0 keine Er- wärmung.	A = 15° Funkentl.	Zersetz. durch d. Entl. Entwickel. von brau- nen Dämpfen.
Sulfallyl $(C_3H_5)_2S$	0		A = 0 keine Wirk.		Entf. d. Electr. = 1 mm, Vibr. d. läng. Electr.
Benzol $C_6H_6$	0	0	Keine Wirkung.		In einer Richt. schlag. d. Funk. von 15 mm durch m. hellblauer Farbe. Entf. d. Electr. = 2 1/2 mm, Erschütt. d. längeren Electr.
Brombenzol $C_6H_5Br$	0	0	Keine Wirkung.	Funken- entladung A = 20°	Die Flüssigkeit färbt sich schwarz.
Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$	0		A = 0 keine Wirk.		Vibr. d. länger. Electr. Entfern. der Electr. = 2 mm.
Binrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$	6°		A = 20°		Schmelzb.; keine Fun- kenentladung.
Phenol $C_6H_5OH$	10°		A = 3° Funken- entladung.		Entf. d. Electr. = 2 mm.
Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)OH$	2°		A = 0 keine Wirk.		Schmelzbar bei 45°, schwache Vibr. der läng. Electr. Entf. d. Electr. = 3 mm.
Trinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_3OH$	2°		A = 10° Zersetzung ohne Funk.		Schmelzb. b. 42°, Entf. d. Electr. = 4 mm, Gasentwickel. a. den Electroden.
Toluol $C_6H_5CH_3$	0	0	Funken- entladung.		Ohne Funkenentl. tritt eine wellenart. Be- weg. d. Flüss. ein.
Bromtoluol $C_6H_4BrCH_3$	0	0	Funken- entladung.		Einzel. Funk. schlagen durch, Entf. d. Electr. = 1 mm.

Tabelle 7.

Verbindung.	Galvan. Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenlge. = 15 mm.	Funkenlge. = 70 mm.	
Nitrotolul $C_6H_4(NO_2)CH_3$	Ortho-	A 20	A	Funken- entladung.	Flüssig. Entf. d. Electr. = 3 mm, die Flüss. wird braun gef. durch die Entladung. Stark. Aufbraus. bei d. Funkenentl.; d. Flüssigk. färbts. schwarz. Entf. d. Electr. = 2 mm, nur bei d. Entl. zeigt s. Abl. d. Galvanom. = 8°, schwache Vibr. d. läng. Electrode.
	Para- (G=0)	20	A = 10° Funken- entladung.		
Binitrotolul $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$		20	Funken- entladung.		
Naphtalin $C_{10}H_8$	0	0	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.	Schmelzb. b. 79°, Entf. d. Electr. = 5 mm, sehr schlecht. Leiter.
Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$	50	300	A = 40° Funken- entladung.	Funken- entladung.	Schmelzbar bei 43°.
Binitronaphtalin $C_{10}H_6(NO_2)_2$	80	400 u. Zers.		Funken- entladung.	Schmelzb. b. 210°, Entf. d. Electr. = 4 mm
Nitroanilin $C_6H_4(NO_2)NH_2$	900		A = 90°		Starke Zersetz. mit d. Inductionsströme.

und Schwefelsäure, ist verschieden. Das Diäthyl ist ganz indifferent und leidet keine Zersetzung, das Dimethyl ebenso gegen die Schwefelsäure. Amylen wird von Schwefelsäure gespalten, und diese Körper bilden nur dadurch Derivate, dass sie die Halogene direct an sich binden. Das Benzol, das Toluol und das Naphtalin sind äusserst schlechte Leiter und sollten also vielleicht auch in chemischer Beziehung neutral sein. Aber hier ist der Wasserstoff leicht durch die Halogene zu ersetzen<sup>1)</sup>; sie werden direct zersetzt von der Schwefelsäure und der Salpeter-

1) Die Substitution von Metallen für Wasserstoff in diesen Kohlenwasserstoffen ist nicht bekannt. Das Natriummetall wirkt auf Benzol ein; Berthelot bestreitet dieses jedoch. Auf Toluol wirken sie nicht ein.

säur  
und  
den  
nur  
Was  
setz  
gebe  
wie  
stitu  
der  
zers  
ben  
lien  
sog  
fast  
nap  
Alk  
Um  
arti  
sch  
dur  
Ra  
NE  
den  
zwa  
nic  
ven  
sau  
sta  
dur  
an  
Sp  
un  
Da

säure, indem Wasser ausgeschieden wird und Sulfosäuren und Nitroverbindungen entstehen; sonst werden sie von den Alkalien nicht angegriffen, oder die Reactionen treten nur bei hohen Temperaturen ein. Da also hier weder Wasserstoff gegen Metalle ausgetauscht wird, noch Zersetzung durch eigentliche Wahlverwandtschaft eintritt, geben diese Verbindungen Belege für meine Hypothese, wie für die von Hittorf; und dieses gilt auch für Substitute, wie z. B. das Brombenzol (ein schlechter Leiter, der z. B. von Aetzkali oder vom essigsäuren Silber nicht zersetzt wird), auch für einige Nitroverbindungen. Nitrobenzol ist ein schlechter Leiter und wird von den Alkalien nur schwach angegriffen, ebenso Binitrotoluol, das sogar von rauchender Salpetersäure bei hoher Temperatur fast nicht angegriffen wird. Dagegen ist das Binitro-naphtalin ein sehr guter Leiter, der auch durch die Alkalien und durch Schwefelverbindungen zersetzt wird. Umgekehrt enthält die Tabelle Körper, bei denen derartige Uereinstimmung nicht besteht. Das Phenol ist ein schlechter Leiter, obgleich der Wasserstoff des Hydroxyls durch Kalium und Natrium<sup>1)</sup> und der Wasserstoff des Radicals durch die Halogene oder Atomgruppen wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$  u. s. w. meist ohne Temperaturerhöhung ersetzt werden kann. Doppelte Zersetzung mit den Alkalien findet zwar nicht statt, das Phenol kann z. B. die Kohlensäure nicht aus kohlensaurem Kali austreiben. Ganz ebenso verhält sich das Nitrophenol, welches jedoch kohlen-saure Magnesia zersetzt. Das Trinitrophenol hat sehr starke saure Eigenschaften und bildet mit löslichen Basen durch gegenseitige Zersetzung Salze, die Metalle treten an die Stelle des Wasserstoffs; dennoch zeigt es kaum Spuren von Leitung mit dem Strome von 20 Elementen, und erst mit dem Inductionsstrom findet Zersetzung statt. Dagegen ist das Nitroanilin ein guter Leiter, obgleich es

1) Das Phenolkalium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ ) wird schon von dem Strome von 5 B.-E. mit lebhafter Gasentwicklung zersetzt.



mit Metallsalzen durch doppelte Zersetzung keine Verbindungen gibt.

Die Haloidverbindungen der Alkoholradicale zeigen öfters für starke galvanische Ströme eine gewisse Leitungsfähigkeit, da eine Ablenkung am Galvanometer von 2–4<sup>o</sup> beobachtet wird, welche bei den Allylverbindungen viel grösser ist. Ihr chemischer Charakter stimmt insoweit mit den angeführten Hypothesen überein, dass sie von löslichen Basen unter Bildung eines Metallsalzes und eines Alkohols zersetzt werden, doch vielfach ist eine Temperaturerhöhung dazu nöthig. Auch wirken einzelne Metalle auf diese Körper direct ein, z. B. das Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur auf das Jodäthyl<sup>1)</sup> unter Bildung des Magnesiumäthyls, das Eisen auf das Jodallyl unter Bildung des Diallyls; auch werden die Silbersalze von ihnen zersetzt. Die Schwefelverbindungen der Alkoholradicale verhalten sich wieder nicht im Einklange mit den Hypothesen, da sie schlechte Leiter zu sein scheinen, und doch kann z. B. das Sulfallyl, welches den Inductionsstrom nicht durchlässt, mit Silbernitrat durch doppelte Zersetzung Schwefelsilber bilden. Noch auffallender ist dieses Verhältniss bei dem Mercaptan, welcher den Wasserstoff gegen Kalium und Natrium<sup>2)</sup> auswechselt und in alkoholischer Lösung auch gegen Kupfer, Gold u. s. w.; sogar festes Goldchlorür wird unter Entwicklung von Salzsäure heftig angegriffen und noch heftiger das Goldoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Der Amylalkohol leitet den Strom von 950 B.-E. kaum, obgleich Kalium und Natrium Wasserstoff austreiben.

Das Eintreten der Inductionsströme in die Flüssigkeiten ist eine sehr complicirte Erscheinung, bei der es oft

1) Neuerdings fanden Gladstone und Tribe (Proc. Roy. Soc. XXVI. p. 2. Beibl. I. p. 414) mit Jodäthyl für den Strom einer Batterie von 100 Grove-Elementen keine Ablenkung am Galvanometer.

2) Mercaptan liefert mit Quecksilberoxyd das Aethylquecksilbersulfid; diese Verbindung ist leicht schmelzbar und leitet den Strom von 20 B.-E. (Ablenkung des Galvanometers 3<sup>o</sup>).

schwer zu entscheiden ist, ob electrolytische Zersetzung stattgefunden hat, oder blos die thermische Wirkung der Funkenentladung die Verbindung spaltete. Dabei können die Electroden so weit von einander entfernt sein, dass der Inductionsstrom (und zwar nur der Oeffnungsstrom) ohne Funkenentladung durchgeleitet wird und an einem empfindlichen Galvanometer eine Ablenkung zeigt (z. B. beim Jodmethyl, wo eine starke Erwärmung zugleich merkbar war), oder bei geringerer Entfernung finden Funkenentladungen statt (wie bei den Allylverbindungen, wobei alsdann Kohle ausgeschieden wird), und während derselben wird die Magnetnadel abgelenkt. Die ganz eigenthümliche, schon früher von mir erwähnte Leitung unter Auftreten einer wellenartigen Bewegung der Flüssigkeit bei der Durchleitung des Inductionsstromes<sup>1)</sup> zeigt sich auch beim Sulfamyl und beim Toluol; beim Brombenzol und dem Sulfallyl gelangt nur die längere Electrode in Vibration. Beim Bromtoluol ist aber nichts derartiges bei Entfernung der Electroden bis 1 mm zu beobachten, obwohl auch dieses ein sehr schlechter Leiter ist. Im Naphthalin schlägt sogar ein Funken von 70 mm nicht durch. Demnach scheint diese Art von Entladung nur bei einem gewissen Grade von Isolirung aufzutreten.

Im ganzen sind also die chemischen Eigenschaften hier nicht für eine gute Leitungsfähigkeit maassgebend, im voraus lässt sich aus denselben kein Schluss auf die letztere ziehen.

§. 10. Versuche mit Warren de la Rue's Chlorsilberbatterie von 8040 Elementen und einigen sehr schlecht leitenden Verbindungen<sup>2)</sup>.

Ungeachtet der vorliegenden Versuche bleibt es immerhin noch eine offene Frage, ob bei der Anwendung

1) In Tab. 3 beim Triäthylamin und in Tab. 4 beim Quecksilbermethyl, wo die Electroden noch 4 mm von einander entfernt waren.

2) Einen kurzen Bericht über diese Resultate s. Proc. Roy. Soc. XXV. p. 322, 1876. Beibl. I. p. 121.

von noch viel stärkeren Strömen schliesslich nicht doch bei den als isolirend betrachteten Körpern Leitung und Zersetzung eintreten würde. Es steht ja fest, dass es für jede Verbindung eine Temperatur gibt, bei der ihre Zersetzung durch Wärme eintritt; analog könnte man sich denken, dass ein Strom von hinreichender Intensität auf jede Verbindung electrolytisch wirken würde.

Ich glaubte es also für den Zweck dieser Untersuchung von grossem Interesse, den Strom der Chlorsilberbatterie des Hrn. Warren de la Rue, der kräftigsten galvanischen Batterie, welche je dargestellt ist, anzuwenden. Ich fühle mich daher verpflichtet, ihm öffentlich meinen Dank für die Bereitwilligkeit abzustatten, mit der er auf meine Wünsche einging, und für seine Theilnahme an den von uns gemeinschaftlich unternommenen Versuchen.

Die Batterie<sup>1)</sup> zählte zur Zeit dieser Versuche 8040 Elemente, welche in verschiedene Reihen getheilt oder alle zusammen angewandt werden konnten. Die grösste Funkenlänge in der Luft und zwischen Kupferelectroden war 8,5 mm. Ich hatte zwar keine Gelegenheit, alle vorher untersuchten Substanzen mit diesem Strome zu prüfen; die demselben unterworfenen Verbindungen gehören indess zu den wichtigsten der Chemie.

I. Ammoniak. Bei Durchleitung des Stromes von 3240 Elementen wurden die früher mit der Batterie von 80 B.-E. erhaltenen Resultate bestätigt gefunden; nur war selbstverständlich die Wirkung viel stärker. Dunkelblaue Strömungen wurden in der Flüssigkeit sichtbar und die positive Electrode bedeckte sich mit einer schwarzen Farbe; zu gleicher Zeit wurde eine reichliche Gasmenge frei. Sobald der Strom unterbrochen wurde, verschwand sogleich die blaue Farbe.

II. Schwefelkohlenstoff. Wir wandten zuerst den Strom von 3240 Elementen an; die negative Electrode

1) Pogg. Ann. CXXXV. p. 496. 1863 und CLVII. p. 290. 1876.

wurde von der Flüssigkeitsoberfläche gegen die Wand des Rohres zurückgestossen und es schienen gewisse innere Bewegungen stattzufinden, kleine Staubtheilchen bewegten sich in der Flüssigkeit in verschiedenen Richtungen hin und her; möglicherweise konnte dieses von Temperaturerhöhung bewirkt sein, obgleich mit der Hand keine wahrzunehmen war. Der Strom von 5640 Elementen war zu stark, eine Funkenentladung trat zwischen den Electroden ein und diese wurden braun gefärbt (Ablagerung von Kohle). Nachher untersuchten wir mit einem sehr empfindlichen Thomson'schen Galvanometer, ob sich vielleicht ein Polarisationsstrom zeigte; dies war jedoch nicht der Fall.

III. Benzol. Mit 3240 Elementen wurde eine starke vibratorische Bewegung in der Flüssigkeit beobachtet. Mit 5640 Elementen vermehrte sich diese Bewegung stark und wurde deutlicher. Auch war damit ein gewisses summenendes Geräusch verknüpft, welches von der längeren Electrode herkam, die durch das ganze Rohr lief und sich frei bewegen konnte; die Durchleitung des Stromes durch die Flüssigkeit versetzte letztere in Schwingungen und an der Oberfläche des Benzols waren wellenartige Bewegungen merkbar. Diese Erscheinung war am deutlichsten, wenn die längere Electrode der negative Pol war; die Oberfläche der Flüssigkeit wurde dann herabgedrückt. Wenn die längere Electrode positiv war, beobachtete man die entgegengesetzte Erscheinung; die Vibrationen waren dann schwächer und die Oberfläche hob sich; die Flüssigkeit lief gewissermaassen den Draht hinauf. Wir fanden nachher keine Anzeigen eines Polarisationsstromes.

Diese eigenthümliche Erscheinung der Vibrationen ist analog mit einem merkwürdigen Versuche, welchen Hr. Warren de la Rue schon früher beobachtet hat. Wenn die eine Electrode der Batterie von 8040 Elementen in eine flache horizontale Kupferscheibe endet und die andere Electrode in einen sehr feinen Platindraht, welcher in etwas grösserer Entfernung als der Schlagweite darüber

gestellt ist, so geräth beim Ausströmen der Electricität die Electrode in eine oscillatorische Bewegung, wodurch ihr Ende leuchtende Kreise (öfters auch Ellipsen) beschreibt. Ist der Platindraht positiv, so ist die vibrirende Bewegung schwächer und daher sind die leuchtenden Kreise kleiner.

IV. Zinntetrachlorid. Der Strom von 8040 Elementen, durch die Flüssigkeit geleitet, bewirkte starke Vibrationen, wenn die längere Electrode negativ war; wenn positiv, waren sie schwächer. Wir bemerkten weder einen Polarisationsstrom, noch eine andere Anzeige von Electrolyse.

V. Kohlensäure. Wir führten direct den Strom von 5640 Elementen durch das zur Flüssigkeit verdichtete Gas. Die Entladung war bei der kleinen Entfernung der Electroden in der Flüssigkeit zu stark, da lebhaftes Funken sich zeigten. Die dabei entwickelte Wärme verursachte die Explosion des Rohres. Indessen ist dadurch die Folgerung, dass die flüssige Kohlensäure ein sehr schlechter Leiter ist, gerechtfertigt, da Funkenentladung in leitende Flüssigkeiten mit diesem Strome nicht stattfindet.

VI. Chlorwasserstoffsäure. Die condensirte Säure wurde im verschlossenen Rohre dargestellt aus trockenem Salmiak und concentrirter Schwefelsäure, durch welche zugleich das entwickelte Gas getrocknet wurde. Die Batterie von nur 2160 Elementen an war ohne Wirkung. Bei Anwendung von 3240 Elementen beobachteten wir abermals die Vibrationen der Flüssigkeit und die wellenartige Bewegung der Oberfläche. Schliesslich wurden 5640 Elemente eingeschaltet und nun war auch das eigenthümliche Geräusch an der vibrirenden Electrode hörbar. Von dem vorigen Versuche belehrt, wollten wir nicht die ganze Batterie anwenden, was vielleicht eine Explosion zur Folge haben konnte; ohnedies war doch das Experiment schon entscheidend für die Folgerung, dass die condensirte Chlorwasserstoffsäure selbst ausserordentlich starken galvanischen Strömen einen fast unüberwindlichen Widerstand entgegengestellt.

VII. Cyan. Der Strom von 3240 Elementen blieb ohne Wirkung im condensirten Gase. Mit 5640 Elementen wurden die Vibrationen sehr merkbar und wir konnten auch dabei denselben Unterschied zwischen der negativen und positiven Electrode wie schon beim Benzol beobachten. Die Flüssigkeit drängte sich zur Electrode hinauf, als diese mit dem positiven Pole verbunden war. Es konnte kein Polarisationsstrom nachgewiesen werden.

VIII. Zinkäthyl. Mit 3240 Elementen wurden schon Vibrationen in der Flüssigkeit erregt. Sie waren besonders deutlich mit 5640 Elementen, und dabei erhöhte sich die Temperatur der Flüssigkeit sehr merkbar. Nachher konnte man einen Polarisationsstrom nachweisen, welcher eine Ablenkung von fünf Scalentheilen verursachte. Hier fand also vielleicht eine electrolytische Wirkung statt, welche von vibratorischen Bewegungen begleitet sein kann, obgleich ein ausserordentlich starker Strom dafür nothwendig ist.

IX. Benzol. Der früher mitgetheilte Versuch (III) mit Benzol wurde wiederholt, um festzustellen, ob ein galvanischer Strom von einer Verbindung geleitet werden kann, ohne Electrolyse zu bewirken. Wir wandten die ganze Batterie von 8040 Elementen an, die Entladung war von Funken zwischen den Electroden begleitet. Ein voluminöser Niederschlag von Kohle färbte die Flüssigkeit und deshalb musste eine andere Röhre zubereitet werden, in welcher die Electroden weiter von einander entfernt waren. Der Strom wurde während zweier Minuten durchgeleitet; es sprangen keine Funken über, aber die Flüssigkeit befand sich continuirlich in Vibration, was also auf das Durchströmen der Electricität deutet. Nachher war jedoch nicht der geringste Polarisationsstrom am Galvanometer nachzuweisen; auch die Electroden waren vollkommen rein geblieben. Es ist indess zu bemerken, dass bei Flüssigkeiten, welche äusserst schlechte Leiter sind, das Ausbleiben des Polarisationsstromes nicht den Schluss erlaubt, dass überhaupt keine Electrolyse statt-

gefunden hat, denn der grosse Widerstand des Benzols, welchen der Strom der ganzen Batterie zu überwinden hatte, verringerte seine Intensität so stark, dass er an dem Galvanometer nur noch eine Ablenkung von 55 Scalentheilen bewirken konnte. Der etwaige Polarisationsstrom hätte demnach keine merkliche Ablenkung gegeben.

Wenn der Strom der ganzen Batterie durch reines Wasser geleitet wurde, entwickelte sich sofort eine bedeutende Gasmenge, aber es war keine vibratorische Bewegung in der Flüssigkeit wahrnehmbar; diese scheint erst (wie schon bemerkt) bei einem gewissen Grade von Isolirung und einer bestimmten Potentialdifferenz an den Electroden aufzutreten. Es ist leicht möglich, dass wir es dann mit Entladungen, welche von Faraday „Carrying discharges“ genannt sind, zu thun haben, wobei die Electricität von den Gesamtmoleculen getragen, gewissermaassen mechanisch übergeführt wird.

#### §. 11. Zusammenstellung der Resultate.

Der Zweck dieser Untersuchung war, die Möglichkeit der Electrolyse einer Anzahl Verbindungen festzustellen, damit möglicherweise der Antheil, welchen der Wasserstoff an der electrolytischen Leitung in chemischer Beziehung haben könnte, bestimmt würde. Es ergibt sich aus den mitgetheilten Versuchsreihen, dass endgültige Schlussfolgerungen sich hierauf nicht begründen lassen und auch die Wahlverwandschaft dafür nicht maassgebend ist.

Die Wasserstoffsäuren für sich sind (mit Ausnahme der Cyanwasserstoffsäure) zwar sehr schlechte Leiter, und ihre Electrolyse ist nicht bewiesen; ihr chemischer Charakter ist im flüssigen Zustande sehr schwach, aber derselbe kann, wie schon bemerkt ist, sehr gut durch äussere Umstände erklärt werden, z. B. durch ein sehr geringes Lösungsvermögen. Das Zusammentreffen der isolirenden Eigenschaft damit sollte also gewissermaassen als zufällig zu betrachten sein. Aber es gibt dem gegenüber eine Menge organischer Verbindungen, wie die organischen Metallradi-

cale  
welch  
and  
der  
und  
beme  
oder  
Anw  
fähig  
hydr  
Mein  
Leite  
setzt

sicht  
als  
beträ  
eine  
sulta  
gesch  
Lösun  
festg  
galva  
oder  
cular  
bar  
Elec  
der  
zusam  
nicht  
in ge  
daher  
über  
leiter  
Ande

1)  
Ann



cale und einige Haloidverbindungen der Alkoholradicale, welche ihr Metall oder ihren Wasserstoff leicht gegen andere Metalle (oder gegen Atomgruppen, wie z. B. bei der Benzolreihe und den meisten Aminen) austauschen und doch den schlechten Leitern angehören. Es ist indess bemerkenswerth, dass keine Verbindung ohne Wasserstoff oder Metall als Leiter bekannt ist, wenn auch blos die Anwesenheit dieser Elemente nicht allein die Leitungsfähigkeit zu bedingen scheint. Das Verhalten der Anhydride (§. 5) z. B. gibt besonders Stützen für diese Meinung. Auch liegen keine Substanzen vor, welche gute Leiter sind, ohne leicht durch chemische Reactionen zer setzt zu werden.

Der jetzt von immer mehr Physikern getheilten Ansicht, dass das Leitungsvermögen für Electricität nicht als einfache Function der chemischen Zusammensetzung betrachtet werden kann, wird also durch meine Versuche eine neue Grundlage geliefert. Ein ähnliches Resultat für eine andere Gattung von Körpern, nämlich geschmolzene Salze, Verbindungen also, welche auch ohne Lösungsmittel flüssig sind, ist von Braun<sup>1)</sup> experimentell festgestellt, indem er angibt, dass ein Zusammenhang der galvanischen Leitungsfähigkeit mit sonstigen physikalischen oder chemischen Eigenschaften (Moleculargewicht, Molecularvolumen, Valenz der Metalle des Salzes) nicht erkennbar ist. Der Hauptsatz der Hittorf'schen Theorie der Electrolyse, wonach mit der Schwierigkeit des Austausches der Bestandtheile der Leitungswiderstand der Electrolyte zusammenhängt, wird durch meine Versuche durchaus nicht bestätigt. Hittorf hat die Verbindungen immer in gelöstem Zustande der Prüfung ausgesetzt, und ebendaher muss es bedenklich sein, bestimmte Schlussfolgerungen über das Leitungsvermögen dieser Körper daraus abzuleiten. Neuerdings haben F. Kohlrausch, Herwig und Andere nachgewiesen, dass schlechtleitende Flüssigkeiten

1) Pogg. Ann. CLIV. p. 195.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. III.

durch Mischung mit anderen Körpern (auch wenn diese schlechte Leiter sind) besser leitend werden. Ausserdem haben wir in dem Mercaptan, der Untersalpetersäure, dem Schwefelkohlenstoff, den organischen Metallradicalen u. s. w. Beispiele von Verbindungen, welche mit Salzen, Säuren oder mit Wasser leicht ihre Bestandtheile auswechseln und doch sich den bedeutendsten electromotorischen Kräften gegenüber als sehr schlechte Leiter verhalten.

Eine neuere Ansicht, welche von G. Wiedemann und nach ihm von F. Kohlrausch auf ihre Versuche begründet ist, zieht hauptsächlich die mechanischen Vorgänge bei der Electrolyse in Betracht, wie Reibung der Moleculé an einander, Ueberführung der Ionen mit verschiedener Geschwindigkeit u. s. w., welche Punkte bei anderen Theorien wohl ganz im Hintergrunde bleiben. Der grosse Leitungswiderstand der Flüssigkeiten wird demnächst aus dem häufigen Zusammentreffen der Bestandtheile erklärt. Das Lösungsmittel gibt Gelegenheit, dass die Theilchen einen grossen Weg zurücklegen können, bevor sie, an einander vorübergehend, sich wieder vereinigen. Es wird dabei erwähnt, dass wir keine einzige Flüssigkeit kennen, welche bei gewöhnlicher Temperatur für sich ein gut leitender Electrolyt<sup>1)</sup> sei. Meine Versuche jedoch lassen das flüssige Ammoniak und die flüssige Cyanwasserstoffsäure als solche erkennen, welche schon von mässigen galvanischen Strömen deutlich zersetzt werden. Wenn auch Gründe für diese Annahmen vorhanden sein konnten<sup>2)</sup> und die übrigen Versuche darauf hindeuten, dass Flüssig-

1) Pogg. Ann. p. 253. 1876.

2) F. Kohlrausch hat, bevor er von meinen Versuchen in Kenntniss gesetzt war, die Vermuthung ausgesprochen, dass flüssige Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff isoliren würden (l. c. p. 278); ich habe dieses vollständig bestätigt gefunden. Dagegen zählte er Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak in Lösung zu den schlechtesten Leitern; im condensirten Zustande zeigen sie sich bei meinen Versuchen als sehr gute Leiter und Electrolyte. Dieses entgegengesetzte Verhalten ist sehr auffallend.

keite  
auch  
nung  
von  
ich  
schm  
Chlo  
Zers  
vor,  
wand  
die ?  
treff  
Verh

Bedi  
soll,  
Form  
des  
Real  
und

mit  
Krä  
liche  
elect

Rue  
deutl  
meist  
haft.  
Flüss  
schlo  
schei  
Rühr

1  
2

keiten allgemein den sehr schlechten Leitern angehören; auch durch die obige Annahme die auffallende Erscheinung der Verringerung des Widerstandes bei der Mischung von schlechtleitenden Verbindungen erklärt wird, so kann ich doch damit nicht in Einklang bringen, dass ein geschmolzenes Salz trotzdem ein guter Leiter ist; z. B. das Chlorsilber. Hier liegt der Schmelzpunkt weit unter der Zersetzungstemperatur; also liegt kein triftiger Grund vor, die bessere Leitung in der Auflockerung der Verwandtschaft durch Wärme zu suchen, und doch müssen die Theilchen hier wenigstens ebenso häufig zusammenstreffen, als in einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung.

Schwierig ist es auch, wenn die Lösung als eine der Bedingungen für das chemische Leitungsvermögen gelten soll, sich Verbindungen vorzustellen, welche schon in fester Form electrolysirt werden, wie die Haloidverbindungen des Bleies<sup>1)</sup>, das Zinkoxyd, das Schwefelantimon und das Realgar<sup>2)</sup>, bei deren Electrolyse das ausgeschiedene Zink und der Schwefel sich in der Luft entzündeten.

Es ist wohl die Meinung ausgesprochen worden, dass mit Anwendung ausserordentlich grosser electromotorischer Kräfte auch die für den galvanischen Strom einer gewöhnlichen galvanischen Batterie isolirenden Verbindungen electrolytische Leitung annehmen würden.

Der höchst bedeutende Strom von Warren de la Rue's Chlorsilber-Batterie bewirkt indess noch keine deutliche Electrolyse von Verbindungen, welche sich am meisten isolirend gezeigt hatten, sondern lässt diese zweifelhaft. Doch muss aus der wellenartigen Bewegung der Flüssigkeit ein wirklicher Durchgang der Electricität geschlossen werden. Es ist mir gelungen, dieselben Erscheinungen auch mit mässigen Inductionsströmen eines Ruhmkorff'schen Inductoriums, ebenso wie mit dem Ent-

1) E. Wiedemann, Pogg. Ann. CLIV. p. 319.

2) Lapschin u. Tichanowitsch l. c.

ladungsströme einer kräftigen Electrisirmaschine in Flüssigkeiten bei einem gewissen Grade von Isolirung und bei einer bestimmten Entfernung der Electroden hervorzu- bringen. Diese besondere Art von Fortpflanzung der Electricität ist also mit einfacheren Hülfsmitteln zu beobachten, als ich anfangs glaubte<sup>1)</sup>. Weitere Experimente hierüber gedenke ich später mitzuthellen; nur bemerke ich noch, dass dadurch ein neuer Beweis gegen die Existenz einer sogenannten metallischen Leitung bei zusammengesetzten Körpern geliefert wird, da auch sehr starke galvanische Ströme in gleicher Art, wie die Inductionsströme, durch schlechtleitende Flüssigkeiten hindurchgeleitet werden; und wir müssen dann die Leitung als schnell aufeinanderfolgende Selbstentladungen eines Condensators betrachten, wobei die Flüssigkeitsschicht zwischen den Electroden die Rolle des Isolators spielt und die Electroden die Belegungen bilden<sup>2)</sup>.

Haag, Holland, im November 1877.

## II. *Experimentelles zur Theorie der stationären electrischen Strömung nach zwei Dimensionen; von Dr. Tschirjew aus St. Petersburg.*

Die unlängst veröffentlichte Abhandlung von Hrn. Töpler: „Zur Theorie der stationären electrischen Strömung in

1) Lapschin und Tichanowitsch theilen in ihrer mehrfach erwähnten Abhandlung mit, dass nur bei Aether mit 900 Elementen eine wellenförmige Bewegung von Kohle zum Zinkpol stattfand.

2) Auch Herwig (Pogg. Ann. CLIX. p. 83) ist auf eine ähnliche Vorstellung aus ganz anderen Gründen gekommen.

Es ist hier wohl die Gelegenheit, die Chemiker darauf aufmerksam zu machen, wie wünschenswerth es wäre, dass sie die von ihnen dargestellten, den Physikern nur sehr schwer zugänglichen, neuen Substanzen auch auf ihre electrolytischen Eigenschaften untersuchten.

gekrümmten Flächen“<sup>1)</sup> veranlasst mich zu folgender kurzen Mittheilung.

Im Wintersemester 1876/77 studirte ich im Laboratorium des Hrn. E. du Bois-Reymond unter anderem auch den Einfluss einiger Formen der Zuleitungselectroden auf die Stromvertheilung in einem Electrolyte. Unter verschiedenen Combinationen befand sich auch die folgende, welche man als reciproke zur bekannten Kirchhoff'schen betrachten könnte. Es wurde eine rechtwinkelige, in einer Ebene nach einem Kreisbogen gekrümmte Kautschukplatte (1,5 mm dick) genommen, deren convexe und concave Flächen mit verquickten Zinkplatten belegt waren. Letztere wurden entweder mit den Polen einer constanten Kette, oder mit den Enden der secundären Rolle eines Schlitten-inductoriums in Verbindung gebracht. Dieses Electrodenpaar wurde mit dem einen gebogenen Rande an den Boden eines Gefässes senkrecht angekittet, das aus einer Spiegelglasplatte bestand, an welcher ein 20 mm breiter Kautschukstreifen in der Weise befestigt war, dass er die seitliche zum Boden senkrechte Begrenzung des Gefässes bildete. Bei der horizontalen Aufstellung des Gefässes besass also die in ihm eingeschlossene Flüssigkeit eine cylindrische Gestalt; sie konnte deshalb als aus einer unendlich grossen Anzahl von unendlich dünnen Flüssigkeitsschichten bestehend betrachtet werden.

Um möglichst den schädlichen Einfluss der Begrenzung des Electrolyten zu vermeiden, habe ich der seitlichen Begrenzung des Gefässes folgende Form gegeben: sie bestand, in einem horizontalen Durchschnitte betrachtet, aus zwei sich schneidenden Kreisen, denen die Enden des Electrodenpaares als Centra dienten (Taf. II Fig. 1). Bei dieser Form des Gefässes hatte die Strombahn in den Theilen  $ADBC$  und  $AD'BC'$  überall denselben Querschnitt.

---

1) Pogg. Ann. CLV. 1877.

Das Gefäss wurde bis an den oberen Rand der Electroden mit der gesättigten Zinkvitriollösung gefüllt.

Die Reciprocität dieser Anordnung zu der Kirchhoff'schen bestand also darin, dass zwei Strömungskurven der letzteren zu Curven gleichen electricischen Potentials gemacht wurden.

Als Ableitungselectroden gebrauchte ich zwei dünne (ungefähr 0,3 mm Durchmesser), isolirt mit einander verbundene Zinkdrähte, deren Enden auch verquickt und ungefähr auf 1,5 mm von einander entfernt waren. Diese Electroden waren in Verbindung mit den Rollen der Wiedemann'schen Spiegelbussole (16000 Windungen dünnen Drahtes) und immer möglichst senkrecht zum Boden des Gefässes aufgestellt. Der Griff dieser Electroden bestand aus einem cylindrischen Glasstabe, welcher an einem Stativ befestigt wurde. Es gestattete sehr bequem durch Drehung um die verticale Axe, ohne jede seitliche Verschiebung, für jeden Punkt des Electrolyten entweder die maximale Wirkung auf die Bussole, d. h. die Stromrichtung, oder die Richtung der isoelectricischen Curve aufzusuchen.

Es fragt sich nun, was man auf diese Weise messen konnte. Da die ableitenden Electroden in meinem Falle in constanter Entfernung von einander und von verschwindend kleinen Dimensionen im Vergleich zu denjenigen des Electrolyten (etwa 280 mm im grossen und 215 mm im kleinen Durchmesser) waren, und da ferner der Widerstand des Bussolekreises constant war, so konnte der gesammte Widerstand des Electrolyten für alle in einer endlichen Entfernung von der Grenze ( $\frac{d\varphi}{dn} = 0$ ) des letzteren befindlichen Stellungen des Ableitungsbogens als constant betrachtet werden (Kirchhoff). Die gemessenen Stromintensitäten mussten dann den Stromdichten in den betreffenden Punkten des Electrolyten proportional sein.

In diesem Sinne werde ich später immer von Strom-

dichten sprechen, obschon ich eigentlich nicht sie selbst, sondern nur ihnen proportionale Grössen gemessen habe.

Für mehrere Stellen in jeder der (Taf. II, Fig. 2) mit geraden Linien angedeuteten Richtungen von dem zuleitenden Electrodenpaare aus wurden sowohl die Stromdichten, als auch die Richtung der Curven gleichen electrischen Potentials bestimmt, wobei immer auch die Entfernungen dieser Stellen von den Electroden, nach den genannten Richtungen genommen, notirt wurden.

Alle diese Bestimmungen haben in der That die Consequenzen der bekannten Kirchhoff'schen Gleichung für die stationäre electriche Strömung in einem Körper bestätigt.

Erstens hat sich hier für die Systeme der Strömungs- und isoelectrischen Curven, abgesehen von den Besonderheiten, welche ersichtlich von der Begrenzung des Electrolyten abhängig waren, ein vollständiger Umtausch zwischen diesen beiden Systemen vollzogen (Taf. II Fig. 1): das System der Strömungsflächen in meinem Falle entsprach demjenigen der Curven gleichen Potentials im Kirchhoff'schen, und umgekehrt — ein Ergebniss, welches theoretisch schon längst bekannt war<sup>1)</sup>, bisher aber noch der experimentellen Verificirung bedurfte.

Zweitens ist das System der Curven gleicher Stromdichte im wesentlichen unverändert geblieben — auch in diesem Falle war es ein Lemniscatensystem.

Um dieses System zu bestimmen, bediente ich mich der graphischen Methode: die Abstände der Punkte von den Zuleitungselektroden wurden auf die Abscissenaxe aufgetragen und die Stromdichten als Ordinaten genommen. Auf diese Weise konnte ich für jede der oben erwähnten

---

1) Es gehen bekanntlich in die Auflösung der Strömungsaufgaben zwei Functionen  $\varphi$  und  $\psi$  derartig symmetrisch ein, dass ohne Aenderung des Resultates entweder die Curven  $\varphi = \text{const.}$ , oder die Curven  $\psi = \text{const.}$  als Curven gleichen electrischen Potentials gewählt werden können, wobei dann die constanten Werthe der anderen Function die Strömungslinien bilden.



Richtungen von den zuleitenden Electroden aus eine Curve construiren. Alle Durchschnittspunkte dieser Curven mit jeder beliebigen der Abscissenaxe parallel gezogenen Linie besaßen sichtlich dieselbe Stromdichte, ausgedrückt durch die Ordinate dieser Linie, und die Abscissen dieser Punkte bestimmten deren Abstände von den Electroden, nach den entsprechenden Richtungen genommen. Als ich nun alle solchen Systeme von Punkten auf die Zeichnung, einen Durchschnitt des Electrolyten und der Zuleitungselektroden darstellend, auftrug und die Punkte gleicher Dichte mit einander verband, erhielt ich in der That ein System von lemniscatenförmigen Curven (Taf. II, Fig. 2), deren Abscissenaxe jedoch etwas in der Richtung zur Electrodenplatte gebogen war.

Diese Biegung schien mir hauptsächlich davon abzuhängen, dass die beiden Electrodenflächen der Form nach nicht ganz die entsprechenden Strömungskurven nachahmten: sie waren parallel, deshalb war die convexe Fläche mehr und die concave weniger gebogen, als die Strömungskurven, welche sie ersetzen sollten. Um diese Voraussetzung zu prüfen, habe ich die Form des Electrodenpaares in diesem Sinne corrigirt (Taf. II Fig. 3). Damit die Stromstärke in den entfernteren Theilen des Electrolyten durch die starke Annäherung der amalgamirten Flächen an den seitlichen Rändern nicht zu sehr abgeschwächt werde, habe ich diese Ränder etwas beschnitten und kleine Glaszylinder an sie befestigt, die nicht nur keine Störung in der Stromvertheilung hervorbringen konnten, sondern umgekehrt den Verlauf der kürzesten Strömungsflächen corrigirten.

Bei dieser Form der Zuleitungselektroden verschwand die obenerwähnte Biegung der Abscissenaxe der Lemniscaten fast vollständig (Taf. II Fig. 3).

Alle anderen Unterschiede, z. B. in Bezug auf den Verlauf der Curven in der Nähe der seitlichen Begrenzung des Gefäßes liessen sich leicht aus dieser Begrenzung erklären.

Diese Bestimmungen haben also gezeigt, dass nicht nur ein vollständiger Umtausch zwischen den Systemen der Strömungscurven und Curven gleichen electrischen Potentials stattfindet, sondern auch, dass das System der Curven gleicher Dichte bei diesem Umtausch unverändert bleibt, wie es die in Bezug auf  $\varphi$  und  $\psi$  symmetrische Gleichung:  $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 = \text{const.}$  erfordert.

Dies alles bietet schon jetzt nicht nur rein theoretisches Interesse, sondern auch praktisches, insofern damit die Strömungsaufgaben für eine grosse Anzahl von Formen electromotorischer Flächen oder Zuleitungselectroden als gelöst gelten können, wenigstens für Leiter von hinreichend weit entfernter äusserer Begrenzung, in denen die Strömungen nur nach zwei Dimensionen verlaufen.

Berlin, 26. October 1877.

**III. Ueber galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie; von H. Helmholtz<sup>1)</sup>.**

Als electrochemisches Aequivalent eines Ions wollen wir diejenige Menge desselben betrachten, die durch die gewählte Stromeinheit in der Zeiteinheit an der entsprechenden Electrode ausgeschieden wird.

Die Ueberführungszahl  $n$ , auf das Kation bezogen

<sup>1)</sup> Die nachfolgenden Betrachtungen sind in ihren wesentlichen Theilen der Berl. Akademie (Monatsber. 26. Nov. 1877) mitgetheilt worden. Der Schluss ist umgearbeitet, da inzwischen neue experimentelle Data gewonnen waren.

(Hittorf's  $\frac{1}{n}$ ), gibt, wie in G. Wiedemann's „Galvanismus“, denjenigen Bruchtheil des Aequivalents des betreffenden Kations, der von der Stromeinheit während der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt der Strombahn in der betreffenden Lösung nach der Kathode hingeführt wird. Andererseits wandert in entgegengesetzter Richtung das Quantum  $(1 - n)$  des Anions, wodurch  $(1 - n)$  des Kations an der Kathode frei wird, was mit der Menge  $n$  nach dieser Seite geführten Kations vereinigt, die an der Kathode frei werdende Menge 1 gibt. Ebenso ist auf der anderen Seite das Quantum  $n$  des Kations weggeführt, dadurch  $n$  des Anions frei geworden. Dazu kommt  $(1 - n)$  des zugeführten Anions. Wenn nun das Kation ein Metall ist, welches sich an die Electrode ablagern kann, so schwindet dort  $(1 - n)$  des Metalls aus der Lösung und  $(1 - n)$  des salzbildenden sauren Körpers ist weggeführt worden, also wird ebenda  $(1 - n)$  des Salzes weggenommen. Andererseits verbindet sich das frei werdende Anion mit dem Metall der Electrode und es tritt also 1 Aequivalent Metall hier neu in die Lösung, während  $n$  des Metalls fortgeführt und  $(1 - n)$  des Anions zugeführt ist. Dies gibt hier eine Vermehrung der Salzmenge um  $(1 - n)$  des Aequivalents für Zeiteinheit und Stromeinheit. Ist das Metall der Electrode gleich demjenigen, welches in der Lösung enthalten ist, so ist das ganze Resultat der Electrolyse dasselbe, als wenn ein Aequivalent Metall von der Anode an die Kathode, und  $(1 - n)$  Aequivalent Salz in der Lösung von der Kathode zur Anode geführt wäre.

Wenn nun die Salzlösung an der Kathode concentrirter ist als an der Anode, so werden durch diese Ueberführung die Unterschiede der Concentration ausgeglichen. Die Flüssigkeit nähert sich dabei dem Gleichgewichtszustande, dem die Anziehungskräfte zwischen Wasser und Salz auch in den Vorgängen der Diffusion zustreben, nämlich dem Zustande gleichmässiger Vertheilung des Salzes. Also werden die in dieser Richtung wirkenden chemischen

Kräfte ihrerseits auch wiederum den electrischen Strom, der in ihrem Sinne wirkt, unterstützen können.

Dass nun die hierbei eintretende Arbeit der chemischen Kräfte in diesem Falle nach demselben Gesetze, wie andere electrolytische chemische Processe als electromotorische Kraft wirkt, lässt sich aus der mechanischen Wärmetheorie herleiten.

Einen reversibeln Process ohne Temperaturänderungen, wie er zur Anwendung des Carnot'schen Gesetzes gefordert wird, können wir in folgender Weise herstellen.

1) Wir lassen in die Anode das Quantum positiver Electricität  $E$  langsam in constantem Strome eintreten, nehmen aus der Kathode dagegen das Quantum  $+E$  weg, oder, was zu demselben Resultat führt, wir lassen  $+\frac{1}{2}E$  in die Anode ein-,  $-\frac{1}{2}E$  austreten, umgekehrt an der Kathode. Wenn  $P_k$  und  $P_a$  die Werthe der electrostatischen Potentialfunction für die beiden Electroden sind, so ist:

$$E\{P_a - P_k\}$$

die Arbeit, welche geleistet werden muss, um diese Durchströmung zu bewerkstelligen. Ist die Dauer der Durchströmung gleich  $t$ , so ist die Stromintensität nach electrostatischem Maass gegeben durch die Gleichung:

$$Jt = E$$

2) Unter Einfluss dieser Durchströmung kommt in der electrolytischen Zelle, die wir mit zwei gleichartigen Metallelektroden versehen und mit einer Lösung desselben Metalls von ungleichmässiger Concentration gefüllt denken, eine Ueberführung des Salzes im Electrolyten zu Stande. Die Veränderung, die hierdurch im Zustande der Flüssigkeit entsteht, können wir aber dadurch beseitigen, dass wir aus allen Schichten der Flüssigkeit, wo der Strom die Flüssigkeit verdünnt, so viel Wasser, als zugeführt wird, verdampfen lassen, umgekehrt, wo der Strom die Flüssigkeit concentrirt, die entsprechende Menge Wasser durch Niederschlag von Dämpfen zuführen. Wenn man in dieser Weise den Zustand innerhalb der Flüssigkeit vollkommen

constant erhält, so muss das Anion ganz an seiner Stelle bleiben, weil sich von diesem an keinem Ende etwas ausscheidet und nichts dazukommt. Vom Kation dagegen muss durch jeden Querschnitt der Strombahn eine der Stromstärke vollkommen äquivalente Menge gehen, da an der Anode ein volles Aequivalent aufgelöst, an der Kathode niedergeschlagen wird. Da nun die Verschiebung des Anions gegen das Wasser, sich zu der des Kations gegen das Wasser, wie  $(1-n):n$  verhält, so muss das Wasser mit einer Geschwindigkeit vorwärts gehen, welche  $(1-n)$  von der des Kations beträgt. Wenn also ein electrolytisches Aequivalent des Salzes verbunden ist mit  $q$  Gewichtstheilen Wasser, und durch ein Flächenstück  $d\omega$  der Strom von der Dichtigkeit  $i$  die Quantität  $i d\omega$  des Kations, in Aequivalenten ausgedrückt, führen soll, so müssen durch dasselbe  $q(1-n)i d\omega$  Gewichtstheile Wasser gehen, um die Theile des Anions an ihrer Stelle zu erhalten.

Diese  $q(1-n)i.d\omega$  betragende Menge Wasser führt mit sich als aufgelöste Bestandtheile  $(1-n)i.d\omega$  Aequivalente des Kations sowohl als des Anions. Die Electrolyse treibt durch denselben Querschnitt  $n.i.d\omega$  des Kations vorwärts und  $(1-n)i.d\omega$  des Anions rückwärts, daher in Summa ein Aequivalent des Kations vorwärts geht und das Anion an seiner Stelle bleibt.

Wenn wir also mit  $u, v, w$  die Componenten der electrischen Strömung parallel den  $x, y, z$  bezeichnen, berechnet nach der Menge Electricität, die in der Zeiteinheit die Einheit der Fläche passirt: so ist die Zunahme der Wassermenge in dem Volumenelemente  $dx dy dz$  nach bekannten hydrostatischen Gesetzen für die Zeiteinheit:

$$(1) \quad - \left\{ \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n)u] + \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n)v] + \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n)w] \right\} dx dy dz$$

$$= - \left\{ u \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n)] + v \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n)] + w \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n)] \right\} dx dy dz,$$

da im stationären Strome:

$$(1a) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

An der Oberfläche der Electroden dagegen würde durch das Flächenelement  $d\omega$  die Einströmung des Wassers verlangt werden:

$$(1b) \quad q(1-n)[u \cos a + v \cos b + w \cos c] d\omega,$$

wenn  $a, b, c$  die Winkel zwischen der gegen die Flüssigkeit gerichteten Normale des Elements  $d\omega$  und den positiven Coordinatenaxen bezeichnen.

Wenn wir den obigen mit  $dx dy dz$  multiplicirten Ausdruck über das ganze Volumen der Flüssigkeit integrieren, so erhalten wir durch bekannte Methoden partieller Integration denselben Werth, den der letzte mit  $d\omega$  multiplicirte Ausdruck gibt, wenn wir ihn über die Oberfläche integrieren.

Das Wasser also, welches sich im ganzen Innern sammelt, und nach unserer Voraussetzung durch Verdampfung entfernt werden soll, wird gerade genügen, um an den Electrodenflächen wieder niedergeschlagen die dort verlangte Zufuhr zu geben. Hierbei kann natürlich sowohl die Ansammlung des Wassers im Innern, wie der Niederschlag an der Oberfläche stellenweise auch negative Werthe haben.

3) Die Verdampfung, beziehlich, wo sie negativ ist, Niederschlag des Dampfes, kann so geführt werden, dass man durch Zuleitung von Wärme zu jedem der Volumenelemente die Temperatur während der Verdampfung constant erhält. Solange Wasser aus einem Volumenelemente der Flüssigkeit entfernt werden soll, lässt man den Dampf damit in Berührung. Schliesslich trennt man beide und lässt den Dampf unter weiterer Zuführung von Wärme bei constanter Temperatur sich so weit dehnen, bis er einen bestimmten constanten Druck  $p_1$  erreicht hat. Wo die Verdampfung negativ sein soll, wird der Dampf natürlich aus dem Drucke  $p_1$  entnommen und unter Abgabe von Wärme bei constanter Temperatur zunächst ohne,

nachher mit Berührung der Flüssigkeit comprimirt, bis er Wasser geworden ist. Da der Dampf, der mit den concentrirteren Theilen der Flüssigkeit in Berührung ist, geringeren Druck hat, als der mit verdünnteren Theilen in Berührung stehende, so wird bei dieser Verdampfung Arbeit gewonnen, wenn das Wasser aus den verdünnten Theilen in die concentrirten übertragen wird; verloren, wenn umgekehrt.

4) Die electricische Strömung kann so langsam gemacht werden, dass die dem Quadrat ihrer Intensität proportionale Wärmeentwicklung wegen Widerstandes der Leitung verschwindend klein wird im Vergleich mit denjenigen Wirkungen, die wir bisher besprochen haben und die der ersten Potenz der Intensität proportional sind.

Ebenso könnte die Diffusion, welche zwischen verschiedenen concentrirten Theilen der Lösung vor sich geht, durch Einschaltung enger Verbindungsröhren auf ein Minimum zurückgeführt werden, ohne dass die electromotorische Kraft des Apparates, die wir berechnen wollen, dadurch geändert wird.

Wir können deshalb diese beiden irreversibeln Processe vernachlässigen und das Carnot-Clausius'sche Gesetz auf die reversibeln anwenden. Da alle an dem Processe theilnehmenden Körper dauernd gleiche Temperatur haben sollen und alle dieselbe, so kann keine Wärme in Arbeit und durch die reversibeln Processe auch keine Arbeit in Wärme verwandelt werden. Es muss also die Summe der gewonnenen und verlorenen Arbeit für sich genommen gleich Null sein, und ebenso die Summe der ab- und zugeführten Wärme. Daraus gehen zwei Gleichungen hervor.

Die eine, welche sich auf die Wärme bezieht, sagt nichts anderes aus, als was schon ohne Betrachtung des electrolytischen Vorgangs gewonnen werden kann, nämlich dass die gleiche Wärmemenge erzeugt wird, wenn das Metall der Electroden in eine concentrirte Salzlösung eintritt, die stufenweise verdünnt wird, als wenn es direct in die verdünnte Lösung eintritt.



Die zweite Gleichung sagt aus, dass bei dem oben beschriebenen reversibeln Prozesse die mechanische Arbeit gleich Null sein müsse. Arbeit ist theils

1) für Eintreibung der Electricität verwendet. Wenn  $P_a$  und  $P_k$  die Werthe der Potentialfunction in der Anode und Kathode sind, und in der Zeit  $t$  die Electricitätsmenge  $+E$  in  $P_a$  eingetrieben, aus  $P_k$  weggenommen wird, so ist die Arbeit für die Zeiteinheit, wie schon oben bemerkt:

$$\frac{E}{t} (P_a - P_k) = J(P_a - P_k);$$

2) theils wird Arbeit durch den sich dehnenden Dampf geleistet. Dieser Dampf entwickelt sich zunächst unter dem Drucke  $p$ , der dem Sättigungsgrade der Flüssigkeit mit Salz entspricht; dann dehnt er sich bei constanter Temperatur bis zum Drucke  $p_1$ . Nennen wir die Arbeit für die Masseneinheit  $W$  und das Volumen der Masseneinheit  $V$ , beide immer auf die gleichbleibend gegebene Temperatur bezogen, so ist:

$$(1c) \quad W = p \cdot V + \int_v^{v_1} p \cdot dv.$$

Die Gesamtgrösse dieser Arbeit  $\mathfrak{B}$  ergibt sich mittels der in (1) und (1b) aufgestellten Werthe der Strömung gleich:

$$(2) \quad - \iiint dx \cdot dy \cdot dz \cdot W \left\{ u \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n)] + v \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n)] + w \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n)] \right\} \\ - \int d\omega \cdot W \cdot q(1-n) \{ u \cos a + v \cos b + w \cos c \} = \mathfrak{B}.$$

Durch partielle Integration des dreifachen Integrals und mit Berücksichtigung der Gleichung (1a) finden wir:

$$(2a) \quad \mathfrak{B} = \iiint dx \cdot dy \cdot dz \cdot q \cdot (1-n) \left\{ u \cdot \frac{\partial W}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial W}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial W}{\partial z} \right\}.$$

Hierin sind  $n$  und  $W$  Functionen von  $q$ . Wenn man also setzt:

$$(2b) \quad q(1-n) dW = d\Phi,$$

wo  $\Phi$  eine neue Function von  $q$  bedeutet, oder auch:

$$(2c) \quad \Phi = \int_{p_a}^p q(1-n) \frac{dW}{dp} dp.$$

worin  $p$ , der Dampfdruck über der betreffenden Salzlösung, ebenfalls Function von  $q$  ist, so erhält man:

$$(2d) \quad \mathfrak{B} = - \int d\omega \cdot \Phi \{ u \cos a + v \cos b + w \cos c \}.$$

Die Parenthese in diesem Ausdrucke bedeutet die zur Grenzfläche des Electrolyten senkrechte Stromcomponente. Diese ist nur an den den Electroden zugewendeten Theilen der Grenzfläche von Null verschieden. Ist die Concentration der Flüssigkeit, also  $q$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $\Phi$  längs jeder einzelnen Electrode constant, so wird:

$$(3) \quad \mathfrak{B} = J(\Phi_k - \Phi_a)$$

und die Gleichung der Arbeit:

$$(3a) \quad \begin{aligned} P_k - P_a &= \Phi_a - \Phi_k \\ &= \int_k^a q \cdot (1-n) \cdot \frac{dW}{dp} \cdot dp. \end{aligned}$$

$P_k - P_a$  ist aber der Werth der electromotorischen Kraft, den die electrolytische Zelle in der Richtung von der Anode zur Kathode, also in Richtung des von uns angenommenen Stromes wirkend, hervorbringt.

Diese Gleichung zeigt also die Existenz einer electromotorischen Kraft an, deren Grösse nur von der Concentration der Flüssigkeit an den beiden Electroden abhängt, nicht von der Vertheilung concentrirterer und verdünnterer Schichten im Innern der Flüssigkeit, ein Schluss, der in den neulich der Akademie mitgetheilten Versuchen von Hrn. Dr. J. Moser<sup>1)</sup> seine Bestätigung findet.

Nach Wüllner's Versuchen ist die Verminderung des Dampfdrucks der in constant bleibender Wassermenge gelösten Salzmenge direct, also unserem  $q$  umgekehrt pro-

1) Siehe den folgenden Aufsatz.

portional. Bezeichnen wir den Dampfdruck des reinen Wassers bei der Temperatur des Versuches mit dem bisher unbestimmt gelassenen  $p_o$ , so ist also zu setzen:

$$(4) \quad p_o - p = \frac{b}{q},$$

wo  $b$  eine von der Art des Salzes abhängige Constante bezeichnet. Also:

$$(4a) \quad P_k - P_a = b \int_{p_k}^{p_a} \frac{\partial W}{\partial p} (1-n) \frac{dp}{p_o - p}.$$

Wenn man für die geringen Dichtigkeiten, welche die Wasserdämpfe bei Zimmertemperatur haben, das Mariotte'sche Gesetz als gültig voraussetzt, und das Volumen der Masseneinheit des Dampfes unter dem Drucke  $p$  mit  $V$  bezeichnet, so ist, wie oben in Gleichung (1c) bemerkt:

$$W = p \cdot V + \int_V^{V_1} p \cdot dV.$$

Nach Mariotte's Gesetz ist:

$$(4b) \quad V = \frac{V_1 p_1}{p} \quad dV = -V_1 p_1 \cdot \frac{dp}{p^2}$$

$$(4c) \quad \int_V^{V_1} p dV = V_1 \cdot p_1 \cdot \log \left( \frac{p}{p_1} \right) \text{ und } W = p_1 V_1 \left\{ 1 + \log \cdot \frac{p}{p_1} \right\}$$

$$(4c) \quad \frac{\partial W}{\partial p} = \frac{p_1 V_1}{p} = V$$

als angenähert richtiger Werth.

Setzt man diesen Werth von  $\frac{\partial W}{\partial p}$  in die Gleichung (4a) mit Anwendung von (4b), so erhält man:

$$(4d) \quad P_k - P_a = b p_o V_o \int_{\frac{p}{p_o}}^1 \frac{(1-n) dp}{p(p_o - p)},$$

oder wenn man statt der Variablen  $p$  unter dem Integra-

tionszeichen mittelst der Gleichung (4) die Variable  $q$  einführt:

$$(4e) \quad P - P_a = b p_o V_o \int_k^a \frac{(1-n) dq}{q p_o - b}.$$

Daraus ergibt sich, dass die electromotorische Kraft der Zelle positiv ist, wenn an der Kathode die Flüssigkeit concentrirter, und also  $q_k < q_a$  und  $p_k < p_a$  ist, was ebenfalls durch eine grosse Anzahl von Beobachtungen des Hrn. J. Moser bestätigt ist.

Wenn wir die Fortführungszahl  $(1-n)$  innerhalb der Grenzen der Versuche als constant betrachten dürfen, so kann dieselbe als Factor vor das Integrationszeichen gesetzt werden.

Wir setzen zugleich zur Abkürzung die Grösse:

$$\frac{b}{p_o} = q_o.$$

Es bezeichnet alsdann  $q_o$  diejenige Wassermenge, bei deren Zusatz zu einem Aequivalent des Salzes die Dampfspannung Null werden würde, wenn das Wüllner'sche Gesetz bis zu dieser Grenze hin Gültigkeit behielte. Dann wird:

$$(5) \quad P_k - P_a = b \cdot V_o (1-n) \cdot \log. \left[ \frac{q_a - q_o}{q - q_o} \right].$$

Die Grösse  $q_o$  muss um so kleiner sein, je weniger das betreffende Salz den Dampfdruck vermindert. Der Einfluss von  $q_o$  verschwindet um so mehr, je verdünnter die dem Versuche unterworfenen Lösungen sind. Da auch gerade für verdünntere Lösungen der Werth von  $(1-n)$  nach Hittorf's Versuchen nahe constant ist, so lässt sich für solche die angenähert richtige Formel aufstellen:

$$(5a) \quad P_k - P_a = b \cdot V_o \cdot (1-n) \cdot \log. \left[ \frac{q_a}{q_k} \right],$$

in welcher die Constante der Dampfspannung nur vorn als Factor vorkommt, und welche Formel das Verhält-

niss der electromotorischen Kräfte bei verschiedenen Concentrationen unter den genannten Beschränkungen ergibt, auch wenn man den Werth von  $b$  nicht kennt.

Da nach Wüllner's Versuchen die Grösse  $b$  bei wechselnden Temperaturen nahehin proportional dem Drucke  $p_0$  über reinem Wasser bleibt, und  $p_0 V_0$  nahehin proportional der absoluten Temperatur wächst, was innerhalb der Grenzen der Zimmertemperaturen nicht viel ausmacht, so folgt geringes Anwachsen der electromotorischen Kraft mit der Temperatur, was die Versuche bestätigen.

Das  $S$  der folgenden Tabellen ist die  $q$  proportionale Wassermenge, die mit einem Gewichtstheil des wasserfreien Salzes vereinigt in der Lösung vorkommt,  $A$  die electromotorische Kraft nach den Beobachtungen von Hrn. J. Moser in Tausendtheilen eines Daniell'schen Elementes (Cu, Cu SO<sub>4</sub>, Zn SO<sub>4</sub>, Zn) angegeben. Die Grösse:

$$\eta = \frac{1}{A} \cdot \log \frac{S_a}{S_k}$$

sollte constant sein nach Gleichung (5a).

Für eine Zelle mit Kupfervitriollösung und Kupferelektroden ergeben sich folgende Werthe:

#### Kupfersulfat.

$S_a$	$S_k$	$A$ beobachtet.	$A$ berechnet.	$\eta$	Werth von $(1-\eta)$ nach Hittorf.
128,5	4,208	27	27,4	0,0550	0,724 für $S = 6,35$ .
—	6,352	25	23,8	0,0525	
—	8,496	21	21,4	0,0562	
—	17,07	16	15,8	0,0548	
—	34,22	10	10,3	0,0575	0,644 für $S > 39,67$ .

Die bei der Berechnung von  $\eta$  gebrauchten Logarithmen sind Briggische. Bei diesem Salze ist nach

einer unten folgenden Berechnung in Uebereinstimmung mit neueren Bestimmungen der Dampfdichte durch Hrn. J. Moser das dem  $q_0$  entsprechende  $S_0$  ungefähr gleich 0,082, also so klein, dass es kaum einen Einfluss hat. Die Werthe von  $\eta$  steigen im allgemeinen gegen die stärkeren Verdünnungen hin, was mit dem Fallen von  $(1-n)$  in derselben Richtung zusammenhängt.

Als eine für die Rechnung bequeme Interpolationsformel, die das Steigen des  $(1-n)$  bei höheren Concentrationen ausdrückt und bei starken Verdünnungen es sich einem constanten Werthe nähern lässt, habe ich gebraucht:

$$(6) \quad (1-n) = B \cdot \frac{S-S_0}{S-\sigma}.$$

Setzt man  $S_0 = 0,082$ , so ergibt sich  $\sigma$  aus den obigen beiden aus Hittorf's Untersuchungen citirten Werthen gleich 0,35;  $B$  ist gleich 0,644 und die Einsetzung dieses Werthes von  $(1-n)$  in die Gleichung (4e) ergibt, dass:

$$(6a) \quad \eta_1 = \frac{1}{A} \log \left( \frac{S_a - \sigma}{S_k - \sigma} \right)$$

constant sein müsste. Die Rechnung gibt für  $\eta_1$  eine Reihe von Werthen, die das Steigen bei den stärkeren Verdünnungen nicht mehr zeigen, nämlich:

$$\eta_1 = 0,05630 \quad 0,05311 \quad 0,05691 \quad 0,05517 \quad 0,05762$$

Mittel 0,055 822.

Mit diesem Mittelwerthe von  $\eta_1$  sind dann die in der Tabelle als berechnet angegebenen Werthe von  $A$  gefunden, welche, wie man sieht, verhältnissmässig gut mit den beobachteten übereinstimmen.

Für den Zinkvitriol liegen drei Beobachtungen von Hittorf für den Werth von  $(1-n)$  vor, nämlich:

$$\begin{aligned} 1-n &= 0,778 \text{ für } S = 2,524 \\ &= 0,760 \quad \text{,,} \quad \text{,,} = 4,052 \\ &= 0,636 \quad \text{,,} \quad \text{,,} = 267,16. \end{aligned}$$

Daraus lässt sich eine Interpolationsformel mit drei Constanten construiren, nämlich:

$$1 - n = \mathfrak{A} + \mathfrak{B} \cdot S^{-\alpha}$$

worin:

$$\mathfrak{A} = 0,636 \quad \mathfrak{B} = 0,44445 \quad \alpha = 0,60474.$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung (4e), indem man  $q = m S$  setzt, und  $\frac{b}{p_o}$  als unerheblich vernachlässigt, so erhält man:

$$A = b V_o \cdot \mathfrak{A} \left\{ \log \frac{S_a}{S_k} - \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A} \cdot \alpha} [S_a^{-\alpha} - S_k^{-\alpha}] \right\}.$$

Wenn man den Ausdruck in der Parenthese durch  $A$  dividirt, muss man einen constanten Werth von  $b \cdot V_o \cdot \mathfrak{A} = \eta_2$  erhalten.

#### Zinksulfat.

$S_a$	$S_k$	$A$ beobachtet.	$A$ berechnet.	$\eta_2$
163	1,972	36	35,2	0,09838
	2,963	28	29,5	0,11665
	4,944	22	23,6	0,11505
	10,889	18	16,2	0,10700
Mittel				0,10927

Die beobachteten Werthe von  $A$  sind die von Hrn. J. Moser gefundenen, die berechneten die aus obiger Formel mit dem Mittelwerthe von  $\eta_2$  gefundenen.

Für das Zinkchlorid sind die bisher vorliegenden Beobachtungen noch nicht zu verwenden, da die Unterschiede des  $(1 - n)$  sehr beträchtlich sind, und die Verminderung des Dampfdruckes in den concentrirten Lösungen sehr gross.

Für die Berechnung des absoluten Werthes der electromotorischen Kraft ist noch Folgendes zu bemerken. Die bisher gebrauchte Stromstärke  $J$  ist nach electrostatischem Maasse gemessen; ebenso ist die electro-



motorische Kraft ( $P_k - P_a$ ) nach electrostatischen Einheiten bestimmt. Nach electromagnetischem Maasse gemessen wird die Stromstärke  $J$  übergehen in:

$$J = \frac{1}{\mathfrak{C}} \cdot J$$

und die electromotorische Kraft:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{C} \cdot (P_k - P_a),$$

wo  $\mathfrak{C}$  die von Hrn. W. Weber bestimmte Geschwindigkeit ist. Nach den Bestimmungen von Hrn. Friedrich Weber ist für ein Daniell'sches Element (Cu, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Zn) die electromotorische Kraft in electromagnetischem Maasse:

$$\mathfrak{A}_D = 109\,540\,000 \cdot \frac{\text{cm}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}}}{\text{sec}^2}.$$

Das in den obigen Tabellen gebrauchte  $\mathfrak{A}$  ist in Einheiten von 0,001 Daniell ausgedrückt, also:

$$\mathfrak{A} = \frac{\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}_D}{1000}.$$

Nun zersetzt die electromagnetische Stromeinheit Weber's, deren Einheit ist:

$$\frac{\sqrt{\text{mg} \cdot \text{mm}}}{\text{sec}} = 0,01 \cdot \frac{\sqrt{\text{g} \cdot \text{cm}}}{\text{sec}}$$

in der Secunde nach R. Bunsen:

$$0,009\,270\,5 \text{ mg Wasser}$$

und  $\frac{159,5}{18}$  mal so viel Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub>), d. h.:

$$0,082\,147 \text{ mg.}$$

Wenn wir also, wie in den Zahlentabellen, mit  $S$  die Menge Wasser bezeichnen, die mit einem Gewichtstheil des wasserfreien Salzes in der Auflösung enthalten ist, so ist für die Versuche mit Kupfervitriol:

$$\mathfrak{C}q : S = 0,008\,214\,7 \cdot \sqrt{\frac{\text{g}}{\text{cm}}} : 1.$$

Ist nun die Verminderung des Dampfdruckes durch die

angewendete Salzlösung bekannt, so ergibt sich die Constante  $b$  aus der Gleichung:

$$p_0 - p = \frac{\mathfrak{E} b}{\mathfrak{E} q},$$

worin der Druck  $p$  auch nach absolutem Kraftmaasse als  $\frac{\text{g}}{\text{cm. sec}^2}$  zu berechnen ist.

Unsere Gleichung (4e) wird mit Hülfe von (6):

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{E} (P_k - P_a) = (\mathfrak{E} b) \cdot V_o B \cdot \log \left[ \frac{S_a - \sigma}{S_k - \sigma} \right].$$

Der Werth der Constante  $\mathfrak{E}$  braucht also nicht bekannt zu sein für die Berechnung des  $\mathfrak{A}$  nach electromagnetischem Maasse, da im Obigen der Werth des  $\mathfrak{E} b$  direct gefunden ist.

Mittels der Gleichung (6a) erhalten wir für Kupfer-  
vitriollösungen:

$$(6b) \quad \frac{\mathfrak{A}_D}{1000} = \frac{\mathfrak{E} \cdot b \cdot V_o \cdot B \cdot \eta_1}{\log \text{brigg } e} = \mathfrak{E} \cdot q \cdot \frac{V_o \cdot p_o \cdot B \cdot \eta_1}{\log \text{brigg } e} \cdot \frac{p_o - p}{p_o}.$$

Es ist oben gefunden:

$$B = 0,644 \quad \eta = 0,055822.$$

Die Berechnung von  $V_o$  ist nach Mariotte's und Gay Lussac's Gesetzen unter Annahme des theoretischen specifischen Gewichtes 0,623 gegen Luft ausgeführt.

Um die Uebereinstimmung des absoluten Werthes der electromotorischen Kraft unserer Ketten mit der durch die Formel gegebenen zu prüfen, fehlen noch ausreichende Data über die Dampfspannung der gebrauchten Salzlösungen. Benutzt man die Gleichung (6b), um aus der von Hrn. J. Moser gefundenen electromotorischen Kraft der Zellen mit Kupfersulfatlösungen die Grösse  $\frac{p_o - p}{p_o}$  für die einprocentige Lösung bei 20° C. zu berechnen, so erhält man diese Grösse gleich 0,00091<sup>1)</sup>, was zwischen den

1) Die Abweichung von dem in den Berl. Monatsber. angegebenen Werthe 0,00082 ist hier durch die Berücksichtigung der Inconstanz des Werthes von  $(1 - n)$  in der oben angegebenen Weise bedingt.

von Hrn. Wüllner für Rohrzuckerlösungen (0,00070) und den für die leicht löslichen Alkalisalze gefundenen Werthen liegt. Hr. J. Moser hat in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium versucht die Dampfspannung über Kupfervitriollösungen durch Wasserdruckhöhen zu messen. Für Lösungen, welche 25% ihres Gewichtes an krystallisirtem Salze enthalten, war die Verminderung des Dampfdruckes etwa nur 3 mm Wasser. Die oben angegebene Grösse berechnet sich aus seinen bisher ausgeführten Versuchen im Mittel zu 0,00086. Aber die einzelnen Bestimmungen schwankten noch bei der Kleinheit des zu beobachtenden Werthes zwischen 0,00076 und 0,00110. Eine Verbesserung der Methode steht noch in Aussicht.

Wenn man berücksichtigt, dass sich bei dieser Berechnung Factoren gegen einander heben, die aus den verschiedensten Gebieten der Physik entnommen sind, und von denen einer über hundert Millionen beträgt, so mag der bisher erreichte Grad von Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch immerhin als beachtenswerth erscheinen, obgleich die Genauigkeit einiger Elemente der Rechnung noch zu wünschen übrig lässt.

#### IV. *Galvanische Ströme zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen desselben Körpers und deren Spannungsreihen; von James Moser.*

(Aus den Monatsber. der Berl. Akad. 8. Nov. 1877, vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Auf die electromotorische Kraft der Flüssigkeitsketten ist die Concentration der Flüssigkeiten von Einfluss. Um die Art dieses Einflusses zu bestimmen, habe ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Helmholtz Flüssigkeiten untersucht, bei denen es möglich ist, diesen Einfluss der Concentration zu isoliren. Alle chemischen Processe waren auszuschliessen; es durften also nur Verschiedenheiten der

Concentration vorhanden sein oder Aenderungen derselben während des Stromes eintreten. Ebenso mussten zur Eliminirung aller chemischen Wirkungen die Electroden aus demjenigen Metalle bestehen, welches sich in der Lösung befand.

Zwei Gläser mit verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes wurden durch einen Heber verbunden und durch eine metallische Leitung mit den eben erwähnten Electroden der Kreis geschlossen.

Dann beobachtete ich in allen untersuchten Fällen, dass ein Strom entsteht, der in der Flüssigkeit von der verdünnteren zur concentrirteren Lösung geht. Sein Schema ist:

Zn, verdünntes  $\text{ZnSO}_4$ , concentrirtes  $\text{ZnSO}_4$ , Zn.

Dieser Strom zeigte sich gesetzmässig an einer Reihe von Lösungen von Zinksulfat, von Zinknitrat, von Zinkchlorid, Zinkacetat, Kupfersulfat, Kupfernitrat, Eisenchlorid, Silberacetat, Silbernitrat u. a.

Die electromotorischen Kräfte dieser Ketten beobachtete ich nach der von Hrn. du Bois-Reymond modificirten Poggendorff'schen Compensations-Methode von wenigen Tausendtheilen bis zu  $\frac{1}{5}$  Daniell, letztere Kraft zwischen sehr verdünnter und concentrirter Zinkchloridlösung.

In folgender Tabelle gebe ich die zehn electromotorischen Kräfte zwischen je zwei von fünf Zinksulfatlösungen, wobei die Einheit nahe 0,001 Daniell ist:

100 Theile Lösung enthalten  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ :

an der Anode	an der Kathode				an der Anode	an der Kathode			
	15 ‰	30 ‰	45 ‰	60 ‰		15 ‰	30 ‰	45 ‰	60 ‰
1 ‰	18	22	28	36	30 ‰	—	—	7	17
15 ‰	—	5	13	21	45 ‰	—	—	—	9

Diese Zahlen weisen auf eine Spannungsreihe; denn es ist z. B. die electromotorische Kraft:

zwischen 15 und 30                      procentiger Lösung 5,  
 zwischen                      30 und 60 procentiger Lösung 17,  
 zwischen 15                      und                      60 procentiger Lösung 21.

Dass eine Spannungsreihe besteht, bestätigte ich dann dadurch, dass ich beispielsweise fünf Gläser, von denen das 1., 3., 5. gleich starke Lösung von 45%, das 2. stärkere von 60%, das 4. schwächere von 15% enthielt, durch vier Heber hintereinander verband. Ich tauchte die eine Electrode in Glas 1, die zweite der Reihe nach in 2, 3, 4, 5. Beim Eintauchen der zweiten in 3 und 5 erhielt ich keinen Strom, denn die Concentrationen der Endlösungen waren gleich. Beim Eintauchen dieser zweiten Electrode in Glas 2 und 4 ergaben sich aber jedesmal Ablenkungen, von denen die eine durch die electromotorische Kraft 9 zwischen 45 und 60procentiger Lösung, die andere Ablenkung durch die Kraft 13 zwischen 45 und 15procentiger Lösung in entgegengesetzter Richtung hervorgerufen wurde.

Diese Versuche machte ich auch an einer Reihe anderer Salze. So bestimmte ich die 15 electromotorischen Kräfte zwischen je zwei von sechs Kupfersulfatlösungen:

	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
<i>A</i>	10	16	21	25	27
<i>B</i>	—	6	11	15	17
<i>C</i>	—	—	5	9	11
<i>D</i>	—	—	—	4	6
<i>E</i>	—	—	—	—	2

*F* war eine Lösung, die in 100 Theilen 30 Theile krystallisirten Salzes ( $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) enthielt. Von dieser Lösung waren 100 Volumentheile in *E* mit  $33\frac{1}{3}$ , in *D* mit 100, in *C* mit 300, in *B* mit 700, in *A* mit 2900 Volumentheilen Wassers versetzt.

Durch diese von der verdünnten zur concentrirten Lösung gehenden Ströme wird in der verdünnten Lösung Metall aufgelöst, in der concentrirten Metall ausgeschieden. Erst wenn eine gleichmässige Concentration hergestellt ist, hört der Strom auf.

Für die Arbeit, welche der Strom leistet, würde man das entsprechende Aequivalent in der Arbeit der An-

ziehungskraft zwischen dem Salz und dem Wasser zu suchen haben, welche sich auch in den Wärmewirkungen zu erkennen gibt, die beim Mischen von Lösungen desselben Salzes zu beobachten sind.

Demnach ist der von mir beobachtete Strom aufzufassen als Reactionsstrom gegen die Wanderung der Ionen, wie der Polarisationsstrom Reactionsstrom gegen den Zersetzungstrom ist. Denn wird irgend ein Salz electrolysirt, so wird immer die Lösung an der Anode concentrirter, an der Kathode verdünnter. Meine Versuche ergeben, dass dann eine electromotorische Kraft auftritt, welche der der electrolysirenden Batterie entgegenwirkt.

---

V. *Experimente über die Reibung zwischen Wasser und Luft; von Dr. Viktor von Lang<sup>1)</sup>.*

---

Ueber die Reibung zwischen Wasser und Luft existiren nur wenige Angaben und diese wenigen widersprechen einander. J. B. Venturi<sup>2)</sup> behauptet, dass die durch einen Wasserstrahl in Bewegung gesetzte Luft leichte Körper bewege, G. Magnus<sup>3)</sup> leugnet dies, da er findet, dass die einem verticalen Wasserstrahl genäherte Flamme keine Bewegung der benachbarten Luft verräth. Die nachfolgenden Versuche beweisen jedoch, dass in der That zwischen Wasser und Luft starke Reibung stattfindet, so starke, dass sie sich kaum von völliger Adhäsion unterscheidet.

Es ist aber sehr fraglich, ob Venturi diese reine Reibung zwischen Wasser und Luft gekannt hat, da er nichts über die Constitution seiner Wasserstrahlen angibt.

---

1) Diese Abhandlung ist auch englisch in den Phil. Trans of the Roy. Soc. CLXVI. 2 erschienen. — Der Verf.

2) Recherches expérimentales sur le principe de communication latérale dans les fluides etc. Paris 1797. Gilbert's Ann. II. 1799.

3) Pogg. Ann. LXXX 1850.

Es ist nämlich zu bedenken, dass Venturi lange vor Savart experimentirte, welcher erst die zwei Theile eines verticalen Wasserstrahles unterscheiden lehrte, den continuirlichen Theil und den in Tropfen aufgelösten. Nur an dem ersteren lässt sich das besprochene Phänomen nachweisen, obwohl auch der discontinuirliche Theil des Strahles die umliegende Luft in Bewegung setzt und noch viel kräftiger. Aber in diesem Falle war Magnus in vollem Rechte, wenn er die Bewegung der Luft anderen Ursachen zuschrieb.

#### Beschreibung des Apparates.

Nach dem oben Gesagten ist es klar, dass ich meine Versuche mit der Herstellung eines continuirlichen Wasserstrahles zu beginnen hatte. Magnus gibt hierzu die nöthigen Vorschriften; allein derselbe lässt den Strahl aus einem Reservoir ausfliessen, während ich dazu die Leitung benutzen wollte, welche seit kurzem der Stadt Wien Wasser aus den Bergen zuführt. Es ist kein Zweifel, dass auf diese Weise viele Unbequemlichkeiten vermieden werden konnten, welche die Methode von Magnus und seines Vorgängers Savart ziemlich lästig machen. Nach vielen fruchtlosen Versuchen gelangte ich zuletzt zum Ziele hauptsächlich durch Einschaltung eines Kautschukschlauches zwischen den Wasserhahn und das Ausflussrohr *a.* Taf. II. Fig. 4.

Letzteres Rohr ist aus Glas, 8 cm lang, äusserer Radius 0,72 cm, innerer 0,54 cm. Unten ist dasselbe nicht eben, sondern absichtlich unregelmässig gezackt.

Der ganze Ausflussapparat muss äusserst solid aufgestellt sein; auch die leiseste Erschütterung bewirkt sogleich die Auflösung des continuirlichen Strahles in Tropfen; überdies ist es wünschenswerth die Mittel zu haben, um das Ausflussrohr genau vertical stellen zu können, falls nämlich die Axe des Strahles ihre Lage nicht ändern soll, wenn die ausfliessende Wassermenge zunimmt oder abnimmt. Man erreicht beide Zwecke auf folgende Weise.



Ein hölzerner Balken *b* ist horizontal an den beiden Seitenwänden einer Fensternische befestigt. Darauf ist mit Hülfe zweier Zug- und zweier Druckschrauben eine Messingplatte *c* festgehalten. Diese Platte trägt ein verticales Messingrohr *d*, 4 cm lang und mit einem äusseren Radius von 1,1 cm; und dieses Rohr hält das Ausflussrohr, welches darin luftdicht eingekittet ist, so dass es auf beiden Enden vorsteht.

Mittelst der erwähnten vier Schrauben kann das Ausflussrohr vertical gestellt werden, indem es zugleich ganz unabhängig von Erschütterungen des Fussbodens ist.

Der Kautschukschlauch *e*, welcher das Ausflussrohr mit dem tiefer gelegenen Wasserhahn *f* verbindet ist beiläufig einen Meter lang und 0,3 cm dick. Die beiden Enden des Schlauches sind in verticaler Richtung 30 cm, in horizontaler 40 cm entfernt. Fäden, welche an der Zimmerdecke befestigt sind, halten den Schlauch in die Höhe.

Auf diese Weise konnten continuirliche Wasserstrahlen von verschiedener Länge erzielt werden. Die grösste Länge konnte aber nicht ermittelt werden, da der Strahl 130 cm unter der Ausflussöffnung auf ein Brett traf, das ebenfalls an der Mauer befestigt war. Regulirte man durch den Hahn *f* die ausfliessende Wassermenge, so dass der Strahl continuirlich blieb, bis er die Oberfläche des Wassers in einem darunter gestellten Gefässe erreichte, so war von der Bewegung des Wassers nichts zu hören und der Strahl glich vollkommen einem Glasstabe.

Diese Regelmässigkeit wurde natürlich vollständig gestört, so oft an benachbarten Orten die Wasserleitung benutzt wurde. Ein in die Leitung eingeschaltetes Manometer zeigte wenigstens an, wann der normale Zustand wieder eingetreten war. Dieser normale Druck des Wassers beträgt am Beobachtungsorte beiläufig vier Atmosphären.

Ich habe nun die speciellen Vorrichtungen zur Demonstration der Reibung zwischen Luft und Wasser zu

beschreiben. Dahin gehört zunächst ein Kreuzstück *g* aus Glasröhren, alle mit einem äusseren Radius von 1,1 cm. Von den vier Armen dieses Kreuzstückes hat einer die Länge von 36 cm, die übrigen drei eine Länge von 7 cm. Der lange Arm wird durch ein Kautschukrohr mit dem unteren Ende des Messingrohrs *d* luftdicht verbunden, zu welchem Zwecke beide Röhren denselben äusseren Radius haben. Bei dieser Stellung des Kreuzstückes sind 2 Arme desselben horizontal. In einen dieser Arme ist mittelst eines Kautschukstöpsels ein offenes Manometer *h* eingesetzt; der andere Arm führt zum Maassrohr *i*, mit welchem er durch ein kurzes Kautschukrohr luftdicht verbunden ist. Dieses Rohr *i* dient zur Messung der Luftbewegung, die durch die Reibung am Wasserstrahle in der Saugröhre *k* veranlasst wird, deren Querschnitt den des Strahles nicht viel übertrifft. Die Saugröhre wird durch den vierten Arm des Kreuzstückes gehalten, mit welchem sie durch ein Kautschuk-Mundstück verbunden ist, wie es zum Säugen von Kindern gebraucht wird. Das obere Ende der Saugröhre wurde immer in die Höhe der horizontalen Axe des Kreuzstückes, also 35 cm unter die Ausflussöffnung gebracht; das untere Ende war gewöhnlich trichterförmig erweitert, um Störungen durch adhärende Tropfen zu vermeiden. Um aber das Saugrohr so stellen zu können, dass seine Axe mit der des durchfliessenden Wasserstrahles coïncidirte, wurde ein schwerer Träger *m* mit drei verschiebbaren Armen auf dem zuvor erwähnten Brette aufgestellt. Jeder dieser Arme endigt in einen Ring mit drei Schrauben, um ein Glasrohr in der Mitte festhalten zu können. Der oberste Ring *n* dient blos zur Sicherung des Kreuzstückes, dessen längster Arm von ihm festgehalten wird. Im übrigen unterscheidet sich dieser Arm nicht von ähnlichen Vorrichtungen für chemische Zwecke. Bei den beiden anderen Ringen *o*, *o'*, welche das Saugrohr festzuhalten haben, handelt es sich aber darum, zwei horizontale Bewegungen zu haben, die senkrecht auf einander sind und durch Schrauben getrieben werden. Dies

ist a  
hörig  
ein  
hine  
sehe  
Gabe  
befes  
schie  
Auf  
festi  
gege  
in l  
nah

dass  
Der  
1,1  
Seit  
schl  
wöl  
Ma  
gew  
verl  
zwe  
Sie

Lut  
bar  
En  
bei  
zur  
Sa  
röh  
der  
du  
Re

ist auf folgende Weise ausgeführt. Das zum Ringe  $o$  gehörige Verschiebungsstück  $p$  hat in horizontaler Richtung ein viereckiges Loch, in welches ein viereckiger Stab  $q$  hineinpasst, dessen hinteres Ende mit einem Gewinde versehen ist. Die dazu gehörige Mutter  $r$  wird durch eine Gabel  $s$  festgehalten, die ebenfalls am Verschiebungsstück befestigt ist, so dass das Drehen dieser Mutter eine Verschiebung des Stabes nach vorn oder hinten bewirkt. Auf einer Seite des Stabes ist eine starke Feder  $t$  befestigt, welche vorn den Ring  $o$  trägt. Die Feder drückt gegen eine Schraube  $u$ , welche senkrecht durch den Stab in horizontaler Richtung geht und welche so den Ring nahezu in einer Geraden von rechts nach links bewegt.

In Betreff der Maassröhre habe ich noch zu sagen, dass dieselbe ein Knie bildet mit zwei ungleichen Armen. Der kürzere Arm hat einen äusseren Durchmesser von 1,1 cm und wird, wie schon oben erwähnt, an einen der Seitenarme des Kreuzstückes mittelst eines Kautschukschlauches angesetzt. Der andere Arm des Knies ist gewöhnlich abwärts gerichtet und bildet die eigentliche Maassröhre; ihr Radius wurde von verschiedener Grösse gewählt, indem genaue Messungen einen grösseren Radius verlangen. In letzterem Falle musste die Maassröhre aus zwei Theilen gefertigt werden, welche durch Kork und Siegellack luftdicht mit einander verbunden wurden.

Die durch das Saugen des Wasserstrahles bewirkte Luftbewegung kann durch Seifenlamellen leicht sichtbar gemacht werden. Taucht man nämlich das offene Ende der Maassröhre in eine Lösung von Seife, so bleibt beim langsamen Wegziehen dieser Lösung eine Lamelle zurück, welche sogleich der Bewegung der Luft in der Saugröhre zu folgen beginnt. Ist einmal die ganze Maassröhre benetzt, so wandern solche Lamellen sogar durch den horizontalen Theil dieser Röhre, bis sie an der Mündung der Saugröhre platzen. Man kann auch eine ganze Reihe von Lamellen hintereinander zu gleicher Zeit auf-

steigen lassen, wobei dieselben noch besser halten, da die Geschwindigkeit mit der Anzahl der Lamellen abnimmt.

Handelt es sich um Messung des durchgesaugten Luftvolumens, so wird man eine einzige Lamelle anwenden und an dem Maassrohr eine Papierscala anbringen, an welcher der Weg der Lamelle in einer Secunde abgelesen werden kann. Hieraus und aus dem inneren Halbmesser der Röhre findet man dann leicht das durchgesaugte Volumen<sup>1)</sup>.

Mit Hülfe des beschriebenen Apparates kann man noch auf eine andere Art die Bewegung der Luft durch einen Wasserstrahl studiren. Man vertauscht nämlich die gläserne Maassröhre mit einer metallenen. Das offene Ende derselben wird nach unten gekehrt und die Flamme einer mit Terpentinöl gefüllten Lampe hineingehalten. Der intensive Rauch einer solchen Flamme verräth sogleich heftige Bewegung, da wo scheinbar alles in Ruhe ist. Der Rauch steigt an den Wänden des Kreuzstückes empor und bewegt sich abwärts in der Nähe des Strahles. Dazwischen ist natürlich eine Zone ohne verticale Bewegung, aber in dieser Zone findet eine sehr heftige Rotation um eine horizontale Axe statt. Dies sieht man an grösseren Russtückchen, die zufällig in diese Zone gelangen.

Was die Bewegung der Luft in der Saugröhre betrifft, so ist der Rauch nicht dicht genug um darin gesehen zu werden, wenn die Röhre sehr eng ist, man sieht aber, dass der Rauch beim Verlassen des Rohres den Strahl noch einige Zeit einhüllt. Dies zeigt, dass die Lufttheilchen sehr regelmässig durch das Rohr in parallelen Linien fliessen.

Das zuletzt beschriebene Phänomen findet nicht mehr statt, wenn der Radius der Saugröhre grösser wird. In

1) Diese Methode Gasvolumina zu messen wurde schon von Dr. F. Exner bei seinen Untersuchungen über die Diffusion der Gase durch Flüssigkeitslamellen angewandt. Wien. Ber. LXX (1874).

diesem Falle kann man auch den Rauch sehen und dadurch bemerken, dass die Bewegung der Luft sehr unregelmässig ist, obwohl auch in diesem Falle eine aufsteigende Bewegung nicht entdeckt werden konnte.

#### Messung der Gestalt des Wasserstrahles.

Die Menge der aspirirten Luft hängt natürlich ab von dem Durchmesser des Wasserstrahles und von der Geschwindigkeit des Wassers an seiner Oberfläche. Um letztere zu ermitteln blieb nichts übrig als anzunehmen, dass für den ganzen Querschnitt des Strahles die Geschwindigkeit constant sei. Dieselbe kann dann leicht berechnet werden aus dem Durchmesser des Strahles und aus der in der Secunde ausgeflossenen Wassermenge. Diese zwei Grössen hängen von einander ab für jeden Querschnitt des Strahles. Hat man correspondirende Messungen derselben an verschiedenen Stellen des Strahles ausgeführt, so kann man dann später den Radius bloß aus der ausgeflossenen Wassermenge berechnen.

Die Messung des Halbmessers des Strahles geschah mit Hülfe eines 2 m von letzterem abstehenden Kathetometers. Das Fernrohr ist mit einem Ocularmikrometer versehen und seine Vergrößerung derart, dass einer Länge von 1 cm 6,80 Umdrehungen der Mikrometerschraube entsprechen. Ich habe noch hinzuzufügen, dass die per Secunde ausfliessende Wassermenge durch Wägen des in 5 Secunden ausgeströmten Quantums gefunden wurde.

Für das Folgende ist eigentlich nur die Kenntniss des Wasserstrahles von 35 cm unter der Ausflussöffnung abwärts nöthig. Aber es scheint mir, dass es für andere Probleme von Interesse sein könnte, die Form eines Wasserstrahles auch oberhalb jener Grenze zu kennen, und deshalb will ich hier meine vollständigen Beobachtungen mittheilen.

In der folgenden Tabelle bezeichnet  $z$  die verticale Entfernung von der Ausflussöffnung,  $W$  die per Secunde ausfliessende Wassermenge und  $r$  den Halbmesser des Strahles an der durch  $z$  gegebenen Stelle. Die Entfernung

$z$  ist in Centimetern,  $W$  in Grammen und  $r$  in Umdrehungen der Mikrometerschraube gemessen. Die für  $W$  und  $r$  gegebenen Zahlen sind Mittelwerthe aus 2—10 Beobachtungen.

$z$	$W$	$r$	$r'$	$r-r'$	$z$	$W$	$r$	$r'$	$r-r'$
5	2,2	1,29			15	2,5	0,88		
	4,0	1,56				4,7	1,03		
	8,0	2,24				9,0	1,76		
	12,0	2,72				13,5	2,13		
	15,8	2,98				23,0	2,60		
	18,5	3,24				26,6	2,99		
	23,1	3,67				33,8	3,40		
	29,5	4,07							
25	5,4	1,20			35	9,0	1,29		
	9,4	1,52				11,5	1,60		
	13,0	1,80				13,8	1,68		
	19,0	2,13				18,2	2,02	2,009	+0,011
	24,0	2,45				25,4	2,31	2,334	-0,024
	29,7	2,75				31,0	2,60	2,587	+0,013
	33,5	2,95							
45	8,1	1,25			55	10,4	1,27		
	11,2	1,50				11,9	1,36		
	13,8	1,68				14,2	1,51		
	18,0	1,85	1,905	-0,055		16,9	1,80	1,755	+0,045
	24,2	2,25	2,165	+0,085		20,7	1,92	1,921	-0,001
	27,4	2,30	2,299	+0,001		25,6	2,09	2,115	-0,025
	34,8	2,58	2,610	-0,030		32,4	2,37	2,396	-0,026
65	12,9	1,36			75	12,4	1,27		
	14,7	1,56				16,2	1,51	1,502	+0,008
	18,3	1,73	1,729	+0,001		21,5	1,80	1,763	+0,037
	23,8	1,93	1,931	-0,001		28,3	2,01	2,097	-0,087
	28,6	2,11	2,106	+0,004		33,2	2,38	2,338	+0,044
	36,2	2,38	2,384	-0,004					

Die mit  $r'$  überschriebene Columnne gibt die Werthe von  $r$ , aus folgenden Formeln berechnet:

$z=35$	$r=1,1860+0,045\ 202\ W.$
45	$1,1503+0,041\ 941\ W.$
55	$1,0566+0,041\ 354\ W.$
65	$1,0606+0,035\ 555\ W.$
75	$0,7064+0,049\ 137\ W.$

Die Constanten dieser Formeln wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den entsprechenden direct beobachteten Werthen von  $r$  berechnet. Die letzten Formeln geben für  $W=20$  und  $W=30$  folgende Zahlen für  $r$ :

$W$	$z$	$r$	$r'$	$r-r'$	$W$	$z$	$r$	$r'$	$r-r'$
20	35	2,090	2,085	+0,005	30	35	2,542	2,567	-0,025
	45	1,989	1,957	+0,032		45	2,408	2,404	+0,004
	55	1,884	1,865	+0,019		55	2,297	2,287	+0,010
	65	1,791	1,795	-0,004		65	2,157	2,198	-0,041
	75	1,689	1,741	-0,052		75	2,181	2,129	+0,052

Die berechneten Werthe von  $r$ , mit  $r'$  bezeichnet, wurden aus folgenden Formeln erhalten:

$$W=20 \quad r=0,9976 + 6,4342 \frac{1}{\sqrt{z}},$$

$$30 \quad 1,1819 + 8,1973 \frac{1}{\sqrt{z}},$$

deren Constanten ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den vorstehenden Werthen von  $r$  berechnet wurden. Auch in diesem Falle stimmen die berechneten Zahlen mit den beobachteten, so gut als es für den gegenwärtigen Zweck nöthig ist. Aus den zwei letzten Formeln wurde schliesslich die Gleichung:

$$r = 0,6290 + 0,01843\ W + (2,9080 + 0,17631\ W) \frac{1}{\sqrt{z}}$$

abgeleitet, welche den Radius des Strahles für jede Höhe und Wassermenge gibt. Drückt man die Schraubenumdrehungen in Centimetern aus, so erhält man dem angegebenen Werthe dieser Umdrehungen zufolge:

$$r = 0,09246 + 0,002\ 709\ W + (0,42748 + 0,025\ 918\ W) \frac{1}{\sqrt{z}}.$$



## Messung des Volumens der durchgesaugten Luft.

Ich habe schon die Methode auseinandergesetzt, nach welcher das Volumen der durchgesaugten Luft gemessen wurde. Dabei entsteht aber die Frage, ob bei dieser Methode das durch eine Seifenlamelle bestimmte Volumen auch wirklich gleich ist dem Volumen, welches durchgesaugt wird, wenn die Maassröhre ganz offen ist. Fürs erste könnte das Gewicht der Lamelle von Einfluss sein, indem dasselbe in einem der Bewegung der Luft entgegengesetzten Sinne wirkt. Es kann aber der Versuch leicht so abgeändert werden, dass das Gewicht der Lamelle die Luftbewegung begünstigt; zu dem Zwecke braucht man nur die Maassröhre mit ihrem offenen Ende nach aufwärts einzusetzen; die Seifenlamellen können jetzt nicht direct erzeugt werden, sondern man muss zuerst einen weiten Cylinder in die Seifenlösung tauchen und hierauf muss die Lamelle von diesem Cylinder auf das Maassrohr übertragen werden. Dieses Verfahren kann auch bei der nach abwärts gerichteten Stellung der Maassröhre bisweilen von Vortheil sein.

Solche Versuche ergaben, dass das Gewicht der Lamelle keinen angebbaren Einfluss hat, da beide Stellungen der Maassröhre dieselben Zahlen für die unter sonst gleichen Umständen durchgesaugte Luft gaben. Es wurde daher bei den folgenden Versuchen der Bequemlichkeit halber immer die nach abwärts gerichtete Stellung der Maassröhre beibehalten.

Von grossem Einfluss dagegen ist der Durchmesser der Maassröhre, und es zeigt sich, dass bei Röhren von verschiedenem Durchmesser die weiteren Röhren immer ein grösseres Volumen geben. Aber diese Vermehrung wird continuirlich geringer, wenn man fortfährt die Maassröhre weiter zu machen, und von einem gewissen Radius an wächst das Volumen nicht mehr. Bei diesem Punkte angelangt kann man sagen, dass die Seifenlamelle ohne jeden nachtheiligen Einfluss auf das Volumen der durchgesaugten Luft ist.

Aehnliche Beobachtungen kann man auch an dem früher erwähnten Wassermanometer machen. Dasselbe zeigt keinen Druckunterschied, wenn während der Aspiration die Maassröhre offen bleibt; schliessen wir dieselbe jedoch mit einer Seifenlamelle, so zeigt das Manometer eine Druckverminderung an, die desto unmerkbarer wird, je weiter die Maassröhre ist.

Der Radius, bei welchem der Einfluss des Querschnittes der Maassröhre verschwindet, hängt gewiss von dem durchgesaugten Quantum Luft ab. Für meine Versuche scheint ein Halbmesser von 2,4 cm vollkommen hinreichend zu sein.

Da in einer weiten Maassröhre die Bewegung der Lamellen eine viel langsamere als in einer engen ist, so kann sie auch mit grösserer Genauigkeit gemessen werden. Die Verwendung weiterer Maassröhren ist daher auch aus diesem Grunde vortheilhaft.

Die folgende Tabelle gibt die Radien aller benutzten Maassröhren.

Maassrohr	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Halbmesser	1,096	4,00	2,42	1,57	1,13	0,85 cm.

Man kann diese Maassröhren auch paarweise anwenden, indem man an Stelle des Manometers die zweite Maassröhre einsetzt. Einige auf diese Weise angestellte Versuche finden sich unter den folgenden Messungen.

Der erste Theil dieser Messungen wurde im Juli 1875 mit den Röhren 1—4 ausgeführt, deren Länge successive verkleinert wurde, um so auch den Einfluss dieser Dimension zu finden. Zu diesen Messungen wurde noch die Maassröhre I verwendet, deren Durchmesser nicht die erforderliche Grösse hatte, wie die späteren Versuche lehrten. Aber dieser Umstand, welcher von grossem Einfluss ist mit Bezug auf die absoluten Werthe des Luftvolumens, konnte bei den gegenwärtigen Versuchen vernachlässigt werden. Das Resultat dieser Versuche war, dass das Quantum der durchgesaugten Luft mit der Länge der Röhre

sich einem Maximum nähert. Das Maximum selbst konnte auch bei den engsten Röhren nicht erreicht werden; aber dies dürfte wohl an der conischen Form des Wasserstrahls liegen; innerhalb gewisser Dimensionen wächst nämlich das Luftvolumen, wenn der Strahl enger wird, natürlich immer bei gleichbleibender Ausflussmenge des Wassers.

Die folgende Tabelle gibt die bei diesen Versuchen gefundenen Zahlen, wobei die Ausflussmenge des Wassers gleich 20 g ist.  $A$  bedeutet das Volumen der aspirirten Luft,  $l$  die Länge der Saugröhre,  $R$  ihren Radius, welcher durch das Gewicht des die Röhre füllenden Quecksilbers gefunden wurde. Die zwei letzten Grössen sind in Centimetern,  $A$  in Cubikcentimetern ausgedrückt.

Saug- röhre.	$R$	$l$	$A$	Saug- röhre.	$R$	$l$	$A$
1	0,254	47,2	17,1	2	0,288	47,1	22,3
		38,2	16,6			37,3	21,8
		36,0	15,1			26,5	19,1
		16,0	14,0				
3	0,383	49,8	28,1	4	0,435	50,5	25,2
		42,6	25,8			44,0	23,1
		36,5	22,6			31,7	17,5.

Die Zahlen für  $A$  sind nicht direct beobachtet, sondern zuerst wurde das Mittel genommen aller Ablesungen für  $A$  über und aller unter  $W = 20$ , und dann wurde die verlangte Grösse aus diesen zwei Mitteln durch einfache Proportion interpolirt.

Für die Röhren 1 und 2 ist die Verringerung des Volumens  $A$  sehr klein, wenn ihre Länge um 10 cm abnimmt. Die Röhren 3 und 4 dagegen sind offenbar viel zu kurz, um das Maximum von  $A$  zu geben. Wir können daher sagen, dass eine Saugröhre von 47 cm Länge, wenn  $W = 20$ , das Maximum von  $A$  nur dann gibt, wenn ihr Radius unter 0,29 cm ist.

Die zweite Serie von Messungen wurde im October desselben Jahres mit den Saugröhren 5–9, alle 48 cm lang,

und mit den Maassröhren II – VI ausgeführt. Die Werthe von  $A$ , welche mit diesen verschiedenen Röhren gefunden wurden, sind in der folgenden Tabelle gegeben. Es existirt kein wesentlicher Unterschied zwischen den Zahlen, welche mit den Röhren II und III gefunden wurden; selbst die gleichzeitige Anwendung beider Röhren vermehrte das Volumen nicht. Für die nachfolgenden Rechnungen wurde daher das Mittel der Werthe II und III genommen, und die so gefundenen Zahlen sind in der letzten Columnne angegeben.

Saug- röhre.	$R$	$W$	II.	III.	IV.	V.	VI.	II. + III.	$A$
5	0,238	26,0	13,8	14,0	14,1	13,4	12,6	14,0	14,0
6	0,244	25,5	14,7	14,8	14,7	13,8	13,5	—	14,8
7	0,261	20	20,5	19,5	18,7	17,8	17,1	—	20,0
		30	17,9	17,0	16,6	16,3	15,8	—	17,5
8	0,287	17,0	24,5	25,6	21,3	17,9	17,7	—	25,1
		22,0	24,0	23,8	22,1	19,6	18,4	—	23,9
		30,0	22,5	22,7	20,7	19,7	19,5	—	22,6
9	0,303	20,0	26,0	25,3	21,4	21,7	—	—	25,7
		23,8	25,5	25,8	22,5	21,8	—	26,1	25,6
		30	24,7	25,1	22,6	21,9	—	—	24,9

#### Angenäherte Theorie der Versuche.

Die exacte Theorie dieser Versuche wird unter anderm dadurch erschwert, dass der Wasserstrahl an verschiedenen Stellen einen verschiedenen Radius hat. Aber um wenigstens eine angenäherte Lösung des Problems zu erhalten, wollen wir eine cylindrische Form des Strahles voraussetzen. Im Einklange mit den Rauchexperimenten nehmen wir ferner an, dass alle Lufttheilchen durch die Saugröhre in geraden Linien fliessen, parallel zur Röhrenaxe, welche wir zur  $X$ -Axe wählen. Die Geschwindigkeit der Lufttheilchen hat daher nur für diese Axe einen endlichen Werth  $u$ , während dieselbe Null wird für jede Richtung senkrecht zu dieser Axe.

Der letzten Annahme zufolge muss der Druck in jedem Querschnitt der Saugröhre constant sein. Nun haben wir aber mit Hülfe des Manometers gesehen, dass der Druck am Anfang der Röhre derselbe ist wie am Ende, nämlich der Druck der Atmosphäre; dies führt uns darauf, anzunehmen, dass der Druck überhaupt in der ganzen Länge der Röhre nicht variirt.

Bedenken wir ferner, dass die Bewegung der Luft in der Saugröhre eine stetige ist und unabhängig von der Zeit, und dass keine äusseren Kräfte existiren, so reduciren sich die hydrodynamischen Gleichungen für den gegenwärtigen Fall auf:

$$(1) \quad \frac{d^2 u}{dy^2} + \frac{d^2 u}{dz^2} = 0.$$

und die Continuitätsgleichung wird:

$$(2) \quad \frac{d(\mu u)}{dx} = 0.$$

In dieser letzten Gleichung bezeichnet  $\mu$  die Dichte, welche constant sein muss, wenn der Druck constant ist. Diese Gleichung ist daher durch unsere Annahme erfüllt. Was Gleichung (1) betrifft, so ist ihr Integral:

$$(3) \quad u = L \log q + M,$$

wo  $q$  die Entfernung von der  $X$ -Axe bedeutet. Die Constanten  $L$  und  $M$  müssen bestimmt werden durch die Bewegung der Luft nächst der Röhre und nächst dem Wasserstrahle. Setzen wir voraus, dass kein Gleiten stattfindet, dass also die Luft sowohl am Glase als am Wasser adhärirt, so haben wir die correspondirenden Werthe:

$$(4) \quad q = R \quad u = 0, \quad q = r \quad u = U,$$

wo  $U$  die Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche des Strahles gegeben ist durch:

$$(5) \quad W = \pi r^2 U.$$

Die Gleichungen (4) geben:

$$(6) \quad u = \frac{W}{\pi r^2} \frac{\log R - \log q}{\log R - \log r},$$

und folglich für das Luftvolumen  $A$ , welches per Secunde durch die Röhre fließt:

$$(7) \quad A = \int_r^R u \, 2\pi \, q \, dq = W \left[ \frac{R^2 - r^2}{2r^2 (\log R - \log r)} - 1 \right].$$

Um unsere Beobachtungen mit dieser Formel vergleichen zu können, haben wir noch zu bestimmen, welchen numerischen Werth wir für den Radius des Strahles annehmen wollen. Das Einfachste ist natürlich, für  $r$  das Mittel seiner Werthe am Anfang und Ende der Röhre zu nehmen; und in der That erhalten wir auf diese Weise ein ziemlich gutes Resultat, wie aus der folgenden Vergleichung der beobachteten Werthe von  $A$  mit den berechneten  $A'$  hervorgeht.

Saugröhre.	$r$	$A$	$A'$	$A - A'$
5	0,1582	14,0	14,20	- 0,20
6	0,1566	14,8	15,56	- 0,76
7	0,1392	20,0	20,02	- 0,02
	0,1708	17,5	17,22	+ 0,28
8	0,1300	25,1	24,57	+ 0,53
	0,1456	23,9	24,77	- 0,87
	0,1708	22,6	22,71	- 0,11
9	0,1392	25,7	28,06	- 2,36
	0,1512	25,6	27,83	- 2,23
	0,1708	24,9	26,19	- 1,29

Erst bei der Röhre 9 übersteigen die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen die möglichen Beobachtungsfehler. Aber der Radius dieser Röhre ist schon über der Grenze, innerhalb welcher unsere Annahmen über die Bewegung der Luft gültig sind.

Ich versuchte noch eine bessere Uebereinstimmung zu erreichen durch die Annahme, dass ein Gleiten stattfände zwischen der Luft und dem Wasserstrahle, und

auch zwischen der Luft und der Saugröhre. Wir erhalten dann statt der Bedingungen (4) die folgenden:

$$(8) \quad \begin{aligned} q &= R, & u &= -\psi \frac{du}{dq}, \\ q &= r & U - u &= -\xi \frac{du}{dq}, \end{aligned}$$

wo  $\xi$  der Gleitungscoefficient für Wasser,  $\psi$  dieser Coefficient für die Glasröhre ist. Diese Bedingungen geben für  $u$  und  $L$ :

$$(9) \quad u = \frac{W}{\pi r^2} \frac{\log R - \log q + \frac{\psi}{R}}{\log R - \log r + \frac{\psi}{R} + \frac{\xi}{r}},$$

$$(10) \quad L = W \frac{(R^2 - r^2) \left( \frac{R^2}{r} + \psi \right) - Rr^2 (\log R - \log r)}{Rr^2 (\log R - \log r) + Rr\xi + r^2\psi}.$$

Wendet man die letzte Formel auf die früheren Beobachtungen an, so erhält man zehn lineare Gleichungen für  $\xi$  und  $\psi$ , aus welchen man nach der Methode der kleinsten Quadrate  $\xi = \psi = 0,029$  findet. Mit diesen Zahlen erhält man die folgenden Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von  $A$ :

$$\begin{array}{ccccc} +0,23 & -0,26 & +0,87 & +0,85 & +1,69 \\ +0,20 & +0,71 & -1,86 & -1,18 & -0,40. \end{array}$$

Man sieht, dass die Uebereinstimmung von derselben Ordnung ist wie früher, obwohl die Summe der Fehlerquadrate jetzt ein wenig kleiner ist, 10,01 gegen 17,46 von früher. Die Gleichheit von  $\xi$  und  $\psi$  könnte leicht erklärt werden, da die Röhre inwendig immer nass war; die Werthe von  $\xi$  und  $\psi$  verdienen aber kein Vertrauen, da sie sogar negativ werden, wenn man nur die sieben ersten Beobachtungen zu ihrer Bestimmung verwendet. Die wahren Werthe von  $\xi$  und  $\psi$  können nur gefunden werden, wenn man die conische Form des Wasserstrahles berücksichtigt.

Ich habe auch die erste Serie der Beobachtungen nach Formel (7) berechnet. Die berechneten Werthe sind



natürlich alle zu gross, da die Maassröhre, mit der die Beobachtungen ausgeführt wurden, zu eng war; aber man kann doch bemerken, dass die Rechnung parallel mit der Beobachtung geht, so lange als die Grenze nicht überschritten wird, innerhalb welcher unsere Theorie Stich hält.

Saug- röhre.	$l$	$r$	$A$	$A'$	$A-A'$
1	47,2	0,1393	17,1	18,5	— 1,4
	38,2	0,1408	16,6	17,8	— 1,2
	26,9	0,1435	15,1	16,9	— 1,8
	16,0	0,1463	14,0	16,1	— 2,1
2	47,1	0,1393	22,3	25,1	— 2,8
	37,3	0,1410	21,8	24,3	— 2,4
	26,5	0,1434	19,1	23,4	— 4,3
3	49,8	0,1389	28,1	45,1	— 18,0
	42,6	0,1400	25,8	44,4	— 18,6
	36,5	0,1412	22,6	43,9	— 21,3
4	50,5	0,1391	25,2	57,2	— 32,0
	44,0	0,1398	23,1	56,2	— 33,1
	31,7	0,1422	17,5	54,8	— 37,3

### Anhang.

Wir haben gesehen, dass selbst, wenn wir  $\xi = \psi = 0$  setzen, die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung nicht grösser als die Beobachtungsfehler werden. Wir können daher keine wesentlichen Differenzen erwarten, wenn wir Saugröhren aus anderem Materiale anwenden. Dies wurde auch durch Versuche bestätigt, die mit zwei Messingröhren angestellt wurden. In diesem Falle war es ziemlich mühsam, den Strahl in die Axe der Röhre zu bringen, da ja die Röhre undurchsichtig war. Der Radius dieser Röhren wurde bestimmt mittelst Cylindern, welche sorgfältig in die Röhren eingepasst wurden, ihre Länge war wieder 48 cm. In der folgenden Tabelle sind die

Werthe  $A$  durch die Beobachtung gefunden, die Werthe  $A'$  nach Gleichung (7) berechnet.

Saug- röhre.	$R$	$W$	$r$	$A$	$A'$	$A - A'$
10	0,228	22,2	0,1461	14,7	13,66	+ 1,04
		24,9	0,1548	13,6	12,70	+ 0,90
11	0,270	19,8	0,1386	23,8	21,69	+ 2,11
		23,7	0,1509	23,2	21,14	+ 2,06

Ich habe auch einige wenige Versuche mit anderen Gasen angestellt. Aber auch in diesem Falle konnten keine grossen Differenzen aus dem früher erwähnten Grunde erwartet werden, da Unterschiede nur aus verschiedenen Gleitungscoefficienten entstehen könnten. Bei diesen Versuchen wurde der Manometer-Arm des Kreuzstückes benutzt, um das Gas einzuleiten. Um den Apparat gänzlich von Luft zu befreien, wurde abwechselnd die Seifenlamelle aspiriren gelassen durch den Strahl, dann aber wieder zurückgetrieben nach der Mündung der Maassröhre durch die Einführung von neuem Gase. Die erhaltenen Resultate sind:

Saug- röhre.	$W$	$r$	$A$	$A'$	
6	24,3	0,1528	15,2	16,0	Leuchtgas
7	30,0	0,1708	17,0	17,2	"
8	24,2	0,1525	25,1	24,4	"
	26,0	0,1461	26,0	24,4	Kohlensäure

## VI. Ueber einige Eigenschaften der Metalllegirungen; von Eilhard Wiedemann.

### I. Ueber Ausdehnung und Abkühlungsgeschwindigkeit des Rose'schen und Lipowitz'schen Metallgemisches.

Im Jahre 1827 wies G. A. Erman<sup>1)</sup> durch spezifische Gewichtsbestimmungen nach, dass das Rose'sche Metall im festen Zustande bei steigender Temperatur ein Dichteminimum zeigt und zwar sollte es sich zunächst ausdehnen, dann sich zusammenziehen und endlich kurz vor dem Schmelzen und während desselben sich wieder ausdehnen. Ganz analoge, freilich in den numerischen Werthen verschiedene Resultate fand später H. Kopp<sup>2)</sup> unter Anwendung eines thermometrischen Verfahrens. Neuerdings hat endlich W. Spring<sup>3)</sup> sowohl für das Rose'sche (bestehend aus 48,902 Gewichtstheilen Wismuth, 23,553 Zinn und 27,545 Blei), als auch für das Darcet'sche (Bi = 49,247, Sn = 21,210, Pb = 27,553), das Wood'sche (Bi = 55,74, Sn = 13,73, Pb = 13,73, Cd = 16,80) und das Lipowitz'sche Metallgemisch (Bi = 49,98, Sn = 12,76, Pb = 26,88, Cd = 10,38) die Volumänderungen bei steigender Temperatur bestimmt.

Folgendes war der von ihm benutzte Apparat: An den oberen Theil eines kugelförmigen Glasgefäßes von etwa 36 mm Durchmesser waren drei Ansätze angeschmolzen; in den einen war ein Thermometer eingeschliffen, der zweite trug einen Glashahn, der dritte bildete das zur Messung dienende getheilte Glasrohr. Nach dem Füllen des Apparates mit der Legirung und mit Oel und Entfernen aller Luft wurden bei den Messungen die jeweilig 5° Erwärmung entsprechenden Erhebungen des Oeles in dem Glasrohre bestimmt und dann der oberste Punkt des Oeles

1) Pogg. Ann. IX. p. 557. 1827.

2) Liebig Ann. XCIII. p. 129. 1855.

3) Bull. Brux. (2) XXXIX. Mai 1875.

durch Oeffnen des Glashahnes und Austretenlassen von Oel aus demselben wieder auf den Nullpunkt zurückgeführt; und dann wieder um  $5^{\circ}$  erhitzt.

Ueber das Mengenverhältniss des in dem Dilatometer enthaltenen Metalles und Oels finden sich keine Angaben, doch lässt sich aus der Zeichnung ersehen, dass das Volumen des ersteren höchstens ein Viertel so gross war als das des letzteren, die Gewichte derselben sich also, wenn wir das specifische Gewicht der Metalle im Mittel zu 9,5, das des Oels zu 0,9 annehmen, etwa wie 3:1 verhalten.

Da sowohl Kopp als auch Spring nur die Erscheinungen beim Erwärmen der Metalle verfolgt haben und zur Entscheidung der Frage, ob die unregelmässigen Ausdehnungserscheinungen nicht etwa von Uebergängen einer Modification der Legirung in eine andere herühren, gerade die Untersuchung des Verhaltens beim Abkühlen von Interesse zu sein schien, so habe ich die Volumänderungen beim Rose'schen und Lipowitz'schen Metallgemisch von neuem bestimmt. Zu gleicher Zeit wurde das Verfahren so modificirt, dass ich möglichst grosse Mengen Metall im Verhältniss zu dem vorhandenen Oel (35:1) untersuchte, und auch kein Zersprengen der Apparate beim Erstarren der Metallgemische zu befürchten war.

Das Metall wurde zunächst in einem Reagirglas geschmolzen und nach dem Abkühlen von der durch die Ausdehnung zersprengten Glashülle befreit. Der so erhaltene Cylinder *a* (Taf. II Fig. 5) wurde in ein anderes Reagirglas *b*, das er fast ausfüllte, eingesetzt, und dieses dann in ein Glasrohr *c* eingeschoben, an dessen oberes Ende ein  $1\frac{1}{2}$  m langes Capillarrohr *d* angeschmolzen war; *c* wurde unten zugeschmolzen. An das Capillarrohr war noch ein seitliches Rohr *m* mit einem Hahn *h* angesetzt. Man tauchte den ganzen Apparat in ein grosses Wasserbad und erhitzte letzteres so hoch, bis das Metall schmolz. — Das Rohr *m* war mit einem umgebogenen Glasrohr verbunden, das durch den einen Tubus einer mit Oel gefüllten

Woullf'schen Flasche bis auf den Boden derselben reichte, während in ihren zweiten Tubus ein anderes Glasrohr gesteckt war, das mit einer Luftpumpe communicirte. Die Woullf'sche Flasche stand in einem erhitzten Wasserbade und wurde ebenso wie das geschmolzene Metall durch Auspumpen möglichst von Luft befreit; dabei war das Capillarrohr am oberen Ende verschlossen. Durch Zulassen von Luft in die Pumpe trieb man das Oel in das Dilatometer.

Hierauf schloss man den Hahn und beobachtete den Rückgang des Oeles, das bis an das Ende des Capillarrohrs hinaufgetrieben worden war, bei langsamer Abkühlung; bei etwa um  $5^{\circ}$  von einander abstehenden Temperaturen wurden letztere längere Zeit constant erhalten<sup>1)</sup>. Da es sich bei den Messungen nur um die Unregelmässigkeiten im Gang der Erscheinungen handelt und um Verschiebungen bei constanter Temperatur, so gebe ich blos die Gesammtverschiebungen des Oelfadens und nicht die auf die Ausdehnung resp. Contraction des Metalles allein reducirten an.

1. Rose'sches Metall: Von  $100^{\circ}$  an ging bei der langsamen Abkühlung der Index zunächst langsam (pro Grad um 11 mm) zurück, zwischen  $95^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  trat dann eine starke Contraction, entsprechend etwa 720 mm, ein, das flüssige Metall erstarrte; dieser Vorgang war nach etwa 3 bis 4 Stunden vollendet. Kühlte man dann das Metall weiter ab, so zog es sich zunächst weiter zusammen, in einem Fall regelmässig bis  $50^{\circ}$ , wo eine schnelle Ausdehnung eintrat, in anderen Fällen nur bis  $70^{\circ}$ , und es fand dann bei dieser Temperatur und einer etwas niedrigeren eine langsame stetige Ausdehnung statt, die in einzelnen Fällen erst nach 24 — 36 Stunden vollendet war und 100 mm und mehr betrug. Nach vollendeter Ausdehnung

---

1) Dies wurde dadurch sehr erleichtert, dass durch Bedecken des Wassers im Wasserbade mit einer dünnen Oelschicht die Verdunstung und die dadurch bedingte Abkühlung verhindert wurde.

zog sich das Rose'sche Metall bei weiterem Abkühlen wieder langsam und regelmässig zusammen und zwar um etwa 10 mm pro Grad.

Beim Wiedererwärmen traten ganz entsprechende Erscheinungen ein, zunächst dehnte sich das Metall langsam regelmässig aus, bei einer Temperatur von etwa  $78^{\circ}$  trat eine Contraction ein, die wieder mehrere Stunden, ja Tage währte, der dann bei weiterem Erhitzen eine regelmässige Ausdehnung folgte. Zu beachten ist, dass die Temperatur, bei der beim Erwärmen die Contraction eintritt, höher liegt als die, bei der beim Erkalten die Ausdehnung sich zeigt. Bei anderen Versuchen wurde das Rose'sche Metall nicht bis zum Schmelzen, sondern nur bis  $85^{\circ}$  und zwar so lange erhitzt, dass die Contraction vollkommen vollendet war; es traten dann beim Abkühlen ganz dieselben Erscheinungen auf, wie nach dem ersten Schmelzen; in diesem Falle waren sie aber weit regelmässiger, es trat die anomale Ausdehnung stets bei nahe der gleichen Temperatur ein. Das End-Volumen bei niedrigen Temperaturen war stets dasselbe, sowohl nach vorherigem Schmelzen als nach blosser Erhitzung auf  $85^{\circ}$ . Diese Resultate wurden durch eine grosse Zahl von Versuchen bestätigt.

Wenn nun schon die lange Zeit, die das Rose'sche Metallgemisch braucht, um, sei es beim Erwärmen, sei es beim Abkühlen, einen Endzustand zu erreichen, deutlich zeigt, dass wir es hier nicht mit einfachen Ausdehnungserscheinungen, sondern mit molecularen Umlagerungen zu thun haben, so wird dies auch noch durch folgenden Versuch bestätigt.

Der Apparat wurde schnell von  $20^{\circ}$  auf  $88^{\circ}$  erhitzt, der Index bewegte sich von 340 bis 907 mm und seine höchste Stellung entsprach einem Volumen, das weit grösser war, als irgend eines der beim langsamen Erwärmen oder Abkühlen bei derselben Temperatur erhaltenen, dann sank aber der Index sehr schnell, in 50 Minuten um 138 mm. Kühlte man nach Vollendung der Contraction das Rose'sche Metall schnell auf  $20^{\circ}$  ab, so trat die umgekehrte

Erscheinung ein, das Metall zog sich zusammen und hatte bei 20° im ersten Moment ein weit kleineres Volumen, als es je bei langsamen Temperaturänderungen bei derselben Temperatur besessen, dann dehnte es sich schnell aus und erreichte bald sein normales Volumen.

Die eben besprochenen Erscheinungen erklären sich unmittelbar aus der Annahme, dass das Rose'sche Metall zwei Modificationen besitzt. Beim schnellen Erwärmen dehnt sich die bei niedrigerer Temperatur stabile, weniger dichte Modification ( $\alpha$ ) nahezu unverändert bis zu der Temperatur von 88° aus, indem die beim Erwärmen verstreichende Zeit nicht dazu genügt, dass die eine Modification sich in die andere, bei der höheren Temperatur stabile ( $\beta$ ) umwandelt, eine Umwandlung, die dann bei constant erhaltener Temperatur freilich sehr schnell erfolgt. Beim schnellen Abkühlen findet die Modification  $\beta$  nicht Zeit, sich vollkommen in  $\alpha$  umzulagern, die Legirung besass daher bei 20° nahezu das Volumen, das die Modification  $\beta$  besitzen würde, wenn sie unverändert bis auf diese Temperatur abgekühlt werden könnte.

Die Versuche zeigten ausserdem, dass, wie zu erwarten, die Umwandlung von  $\alpha$  in  $\beta$  um so schneller erfolgt, je höher die Temperatur, von  $\beta$  in  $\alpha$ , je niedriger dieselbe ist.

Dass bei dem langsamen Abkühlen nach vorherigem Schmelzen erst bei niedrigeren Temperaturen die Umwandlung erfolgt, als wenn das Rose'sche Metall vorher nur bis etwa 85° erhitzt wurde, dürfte sich daraus erklären, dass wahrscheinlich in dem nicht ganz bis zum Schmelzen erhitzten und umgewandelten Metall noch kleine Mengen der der niedrigeren Temperatur entsprechenden Modification  $\alpha$  vorhanden sind, die die Umwandlung der Modification  $\beta$  einleiten; ganz analog, wie ein Krystall einer Modification  $\alpha$  irgendeines Körpers die Umwandlung einer grösseren Menge einer anderen Modification  $\beta$  desselben in  $\alpha$  hervorruft<sup>1)</sup>.

1) Eine Zusammenstellung der hierher gehörigen Phänomene siehe O. Lehmann, über physikalische Isomerie. Z. S. f. Krystgr. I. p. 97—131. Beibl. I. 481. 1877.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. III.



Genauere Messungen über das einer jeden Temperatur entsprechende Volumen auszuführen, war bei der langen Dauer der Versuche nicht wohl thunlich. Auch sind dieselben in ausgezeichnete Weise von Kopp und Spring angestellt worden, die mit kleineren Mengen Metalles (Kopp mit 12 g, Spring mit höchstens 80 g, wahrscheinlich aber weit weniger; er selbst gibt keine Werthe an) als ich (350 g) arbeitend, schnell den Endzustand der Legirung erreichten, dabei aber freilich die molecularen Umlagerungen nicht erkennen konnten.

Ganz analoge Resultate ergaben sich beim Lipowitz'schen Metallgemisch. Doch sind hier die Volumänderungen nicht so gross wie beim Rose'schen und auch die bei den Umlagerungen verstreichenden Zeiten nicht so bedeutend. Meine bei dieser Legirung für die Umwandlungspunkte erhaltenen Zahlen weichen von den von Spring für die Dichteminima gefundenen beträchtlich ab, doch kann dies daran liegen, dass bei den grossen von mir benutzten Massen leichter beim Schmelzen eine Scheidung in einen schwereren und einen leichteren Theil eintreten kann. Die der niedrigeren Temperatur entsprechende Modification besitzt überdies einen höheren Schmelzpunkt als die andere. Genaue Angaben hier mitzutheilen erscheint kaum von Interesse.

Anschliessend an die obigen Versuche über die Volumänderungen der Rose'schen und Lipowitz'schen Legirung sind noch ihre Abkühlungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden. Sie wurden dazu in einem cylindrischen Messinggefäss von 40 mm Höhe und 25 mm Weite geschmolzen und in sie ein zur Isolation mit Papier umwickeltes Thermoelement aus Neusilber und Eisen eingetaucht, das selbst mit einem Spiegelgalvanometer verbunden war. Man liess dann das geschmolzene Metallgemisch sich langsam abkühlen und beobachtete von Minute zu Minute die Ausschläge des Galvanometers. (Einem Ausschlag von 660 entsprach eine Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen von  $76^{\circ}$ ; bei den Versuchen hatte die kältere Löthstelle stets die Temperatur von etwa  $20^{\circ}$ .)

Die folgende Tabelle enthält die bei einem Versuche erhaltenen Resultate, und zwar gibt die erste Columnne die Zeiten, die zweite die denselben entsprechenden Galvanometerausschläge nach vorherigem Schmelzen, die dritte nach blossem Erhitzen der Substanz. Die Minute 0 entspricht indess einer Zeit, in welcher das geschmolzene Metall bereits erstarrt war, indem die vorhergehenden Aenderungen für uns ohne Interesse sind.

Zeiten.	Galvanometeraus- schläge.		Zeiten.	Galvanometeraus- schläge.	
0'	320	335	12'	245	140
1'	294	314	13'	235	127
2'	267	290	14'	—	—
3'	248	276	15'	215	—
4'	235	257	16'	201	—
5'	229	239	17'	189	—
6'	232	222	18'	—	—
7'	236	206	19'	165	—
8'	245	191	20'	155	—
9'	252	178	21'	—	—
10'	—	166	22'	135	—
11'	251.5	154			

Die ausgezogene und punktirte Curve (Taf. II Fig. 6) entsprechen den Columnen 2 und 3 der Tabelle; dabei sind als Abscissen die Zeiten, als Ordinaten die Galvanometerausschläge genommen. Aehnliche Resultate wie der oben angeführte Versuch gaben im wesentlichen zahlreiche andere, nur dass bei einzelnen nicht bei einer Temperatur eine Zunahme der Ausschläge, also eine Erhöhung der Temperatur, sondern nur ein sehr verlangsamtes Sinken derselben eintrat. Die Zahlen, wie die Curven zeigen deutlich, dass bei der Abkühlung nach dem Schmelzen, nicht aber nach blossem Erhitzen eine Wärmeentwicklung auftritt, die von einer molecularen Umlagerung herrührt.

Man kann daher auch nicht aus der Abkühlungsgeschwindigkeit nach vorherigem Schmelzen bei einer Tem-

peratur irgendeinen Schluss auf die specifischen Wärmen der Legirung ziehen, denn die Umlagerung findet sowohl bei Temperaturen statt, die beträchtlich höher als auch beträchtlich tiefer sind als diejenige, bei der das Wiederansteigen der Temperatur, d. h. die schnellste Umlagerung eintritt, wie die lange Zeitdauer zeigt, die nach den Versuchen über die Volumänderungen zur Erreichung eines Endzustandes nöthig ist. Derartige Versuche des Hrn. Spring ergeben daher auch nicht die specifischen Wärmen, sondern die von ihm gefundenen Zahlen enthalten auch noch die Umwandlungswärmen.

Ganz analog wie das Rose'sche Metall verhielt sich auch hier das Lipowitz'sche; nur dass bei ihm die einzelnen Phänomene in schwächerem Maasse hervortraten.

Das Darcet'sche und das Wood'sche Metallgemisch dürften ähnliche Eigenschaften besitzen<sup>1)</sup>.

## 2) Ueber die mehrfachen Schmelzpunkte der Legirungen.

Im Jahre 1830 fand Rudberg<sup>2)</sup>, dass, wenn eine geschmolzene, stark erhitzte Legirung von Zinn und Blei, Zinn und Zink, Zinn und Wismuth sich abkühlt, ein in sie eingetauchtes Thermometer bei zwei Temperaturen längere Zeit einen constanten Stand behält; diese Temperaturen  $T$  und  $T_1$  wurden „Schmelzpunkte“ genannt. Eine einzige Legirung aus je zwei Metallen zeigte einen einzigen Schmelzpunkt  $T_1$  und zwar fiel derselbe mit dem tiefstgelegenen der übrigen zusammen. Rudberg nahm zur Erklärung der Erscheinung an, dass nur eine einzige wahre chemische Verbindung  $A$  der beiden die Legirung bildenden Metalle mit dem Schmelzpunkt  $T$  bestehe, und dass bei dem höheren Schmelzpunkt  $T_1$  zunächst das ganze nicht zur Bildung derselben nöthige, überschüssige Metall sich ausscheide und dadurch den ersten Stillstand des Ther-

1) Einige Versuche über die thermoelectromotorischen Kräfte des Rose'schen Metalles gegen Kupfer bei der ersten Abkühlung nach dem Schmelzen und bei der nach blossen Erhitzen bestätigten die früher erhaltenen Resultate.

2) Pogg. Ann. XVIII. p. 240—249. 1830.

mometers bedinge, und erst bei der Temperatur  $T$  die Legirung  $A$  erstarre, in der das ursprünglich ausgeschiedene Metall vertheilt bleibt.

Da mir die obige Erklärung nicht ganz genau däuchte und mir schon aus den Zahlen von Rudberg hervorzugehen schien, dass bei dem höheren Schmelzpunkte nicht ein wirklicher Stillstand, sondern nur ein sehr viel langsames Sinken des Thermometers eintritt, so habe ich einige der Rudberg'schen Versuche wiederholt. Die Legirungen wurden in einem cylindrischen 40 mm hohen und 30 mm weiten Messinggefäß geschmolzen. Das in ganze Grade getheilte Thermometer<sup>1)</sup>, an dem sich noch leicht Zehntel schätzen liessen, befand sich, um es vor dem Zerdrücken durch das erstarrende Metall zu schützen, nicht unmittelbar in dem Gemisch, sondern war von einer kleinen, unten verschlossenen Messingröhre umgeben, die mit Leinöl gefüllt war und in die Legirung eintauchte. Die Abkühlung geschah im Innern eines mit einem doppelten Deckel bedeckten doppelwandigen Gefäßes; durch den Zwischenraum zwischen den Wänden desselben ging ein constanter Wasserstrom aus der Wasserleitung, dessen Temperatur etwa  $15^{\circ}$  betrug. Während der Abkühlung wurde von Minute zu Minute die Temperatur des Thermometers abgelesen.

Die umstehende Tabelle enthält die für eine Blei-Zinn- ( $\text{Sn Pb}$ ), eine Zinn-Zink-Legirung ( $\text{Sn}_6 \text{Zn}$ ) und reines Zinn erhaltenen Resultate, und zwar gibt die erste Columnne die Zeiten, die zweite, dritte und vierte die ihnen entsprechenden Temperaturen.

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, dass bei keiner der beiden Legirungen ein wirklicher Stillstand oberhalb der Temperatur von etwa  $180$ — $182^{\circ}$ , resp.  $197^{\circ}$  stattfand, dass aber bei etwa  $250^{\circ}$  eine langsamere Abkühlung eintrat, die, noch ehe das Metall die Temperatur erreicht

1) Da es sich bei der vorliegenden Untersuchung nur um relative Zahlen handelte, so war das Thermometer nicht mit dem Luftthermometer verglichen worden.

Zeiten.	Zinn-Blei-Le-girung.	Zinn-Zink-Le-girung.	Zinn.	Zeiten.	Zinn-Blei-Le-girung.	Zinn-Zink-Le-girung.	Zinn.
0'	273	270	271	18'	180,9	196,5	206
1'	260	257	255	19'	180,5	196,2	195
2'	249	249	240	20'	180	—	—
3'	242,5	241,5	229	21'	178,5	195,5	176
4'	237	234,5	228	22'	174	194	166
5'	231	227	227,5	23'	166,2	190	157,5
6'	225	219,5	227,5	24'	158,5	183	150
7'	218	212	227,5	25'	151,5	176	142,2
8'	211,5	205	227,5	26'	146,5	168	135,2
9'	204,7	199	—	27'	143,1	159	129
10'	198	197,2	—	28'	139,5	152,2	123
11'	191	197	225,5	29'	134,5	145	—
12'	184,1	197	—	30'	129	138,5	—
13'	181	197	225	31'	124	132	—
14'	181	197	224	32'	119,2	126	—
15'	181	197	223,2	33'	114,8	120,5	—
16'	181	197	222	34'	110	115	—
17'	181	197	216	35'	106	—	—

hatte, bei der der zweite wirkliche Stillstand sich zeigte, in eine schnellere übergang. Diese schnellere Abkühlung ist um so auffallender, als sie bei einem geringeren Temperaturüberschuss über die Umgebung auftritt, als die frühere langsamere. Bei 180—182°, resp. 196—198° trat ein wirklicher Stillstand des Thermometers ein, dem ein Sinken folgte, das allmählich langsamer wurde, entsprechend der Annäherung der Temperatur der Legirung an die der Umgebung.

Die Erscheinungen lassen sich vollkommen erklären, wenn man annimmt, bei der niedrigeren Temperatur schmelze die Legirung vom einfachen Schmelzpunkt und in ihr löse sich das überschüssige Metall und zwar in mit der Temperatur schnell steigender Menge. In der

That würde sich gerade ebenso wie die obige Legirung die Lösung eines Salzes verhalten, dessen Löslichkeit mit der Temperatur schnell steigt, wenn sie sich in einem Raume von einer Temperatur unter  $0^{\circ}$  abkühlte. Auch eine solche Lösung kühlt sich zunächst relativ schnell ab, bis eine Ausscheidung von Salz stattfindet und die dabei frei werdende Wärme die Abkühlung verzögert. Das Auskrystallisiren tritt bei um so höherer Temperatur ein, je concentrirter die Lösung ist. Mit sinkender Temperatur nehmen die innerhalb gleicher Temperaturintervalle abgeschiedenen Salzmenngen ab, also auch die durch deren Abscheidung bedingte Wärmeentwicklung. Bei einer Temperatur unter  $0^{\circ}$  erstarrt das Lösungsmittel und es bleibt längere Zeit die Temperatur constant, um dann langsam regelmässig weiter zu sinken.

Auf die schnelle Zunahme der Löslichkeit des einen Metalls in der geschmolzenen Lösung mit der Temperaturerhöhung lassen uns aber nicht nur die Abkühlungsgeschwindigkeiten schliessen, sondern auch die Angaben früherer Beobachter über die Lage des höheren sogenannten Schmelzpunktes.

So findet z. B. Rudberg die folgenden ersten Stillstandspunkte  $t$  für eine Reihe Blei-Zinn-Legirungen. Die oberste Zeile der Tabelle gibt die jeweilig zu einem Aequivalent  $\text{PbSn}_3$  zugesetzten Aequivalente von Blei und Zinn, die zweite die den einzelnen Legirungen entsprechenden Werthe von  $t$  und die dritte die dem weiteren Zusatze von einem Aequivalent  $\text{Pb}$  resp.  $\text{Sn}$  zu den einzelnen Legirungen entsprechende Erhöhung  $\Delta$  von  $t$ .

$\text{PbSn}_3$	+ 8Pb	+ 5Pb	+ 2Pb	+ $\frac{\text{Pb}}{2}$	+ 0	+ Sn	+ 3Sn	+ 9Sn
$t$	289	270	240	200	187	192	200	210
$\Delta$	—	6,3	10	26,5	26	5	4	2,7

Die Werthe von  $\Delta$  zeigen, dass, während im Mittel bei  $200^{\circ}$  eine Temperaturerhöhung von  $26,5^{\circ}$  nöthig ist,

um ein Aequivalent Blei in Gegenwart der Legirung  $\text{PbSn}_3$  zu schmelzen, resp. in letzterer zu lösen, bei  $280^\circ$  nur noch  $6,2^\circ$  dazu erforderlich sind.

Die Erscheinungen bei den anderen geschmolzenen binären und ternären Legirungen lassen sich ganz analog erklären.

Durch Umrühren mit einem Glasstabe kann man sich leicht überzeugen, dass beim langsamen Erhitzen der obigen Legirungen über  $182^\circ$ , resp.  $197^\circ$  vor dem Erreichen des sog. zweiten Schmelzpunktes sich am Boden des Gefässes ein krystallinischer Absatz befindet, herrührend von noch nicht gelöster Substanz.

Der sog. zweite Schmelzpunkt der Legirungen ist also kein wirklicher Schmelzpunkt, sondern er entspricht dem Beginn der krystallinischen Ausscheidung des einen Metalls aus einer bei niedrigeren Temperaturen schmelzenden Legirung.

### 3) Bemerkungen über die specifische Wärme der Quecksilberlegirungen.

Nach den Untersuchungen von Regnault über die specifischen Wärmen der Metallegirungen ist diese Constante für die grössere Zahl derselben genau das Mittel aus den specifischen Wärmen ihrer Bestandtheile. Eine Ausnahme hiervon machen gewisse Wismuth-Zinn-Blei-Legirungen, denen später Spring in der früher angeführten Arbeit noch Cadmium-Zinn-Blei-Wismuth-Legirungen anreichte, und die Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen. Bei den ersteren dürften die Abweichungen wohl nicht daher rühren, dass die Versuchstemperaturen zu nahe dem Schmelzpunkte lagen, sondern daher, dass bei der Abkühlung moleculare Umlagerungen eintreten, die mit Temperaturentwickelungen verbunden sind (siehe oben). Bei den letzteren, den Amalgamen, liegen die Verhältnisse complicirter. Bei ihnen erweicht nicht, wie Regnault vermuthete, die ganze Legirung, sondern wir haben es hier, wie bei Zinn-Blei-Legirungen über  $182^\circ$



mit einem Gemisch aus einem festen und einem flüssigen Bestandtheil zu thun, deren Mengenverhältniss sich mit der Temperatur ändert. Um dies nachzuweisen, wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit zweier Zinn-Quecksilber-Legirungen,  $\text{SnHg}$  und  $\text{Sn}_2\text{Hg}$  untersucht. Dieselben wurden in einem kleinen cylindrischen Eisengefäss erhitzt und dann abkühlen gelassen, während ein Thermometer in sie eintauchte. Zur Vergleichung wurde in demselben Gefäss noch ein Versuch mit Zinn angestellt. Die folgende ebenso wie die früheren angeordnete Tabelle enthält die gefundenen Resultate.

Zeiten.	Sn Hg	Sn <sub>2</sub> Hg	Zinn.	Zeiten.	Sn Hg	Sn <sub>2</sub> Hg	Zinn.
0'	180	223	230	21'	95,2	106	96
1'	167	204	226	22'	94	103	91
2'	154	187	226	23'	—	100	—
3'	144	174	—	24'	—	97,5	—
4'	136	165	226	25'	89	94,5	78,5
5'	130	162	225,5	26'	—	92	—
6'	126	159	224,5	27'	—	90	71,8
7'	125,5	156,5	223	28'	—	87,2	—
8'	123,5	152	221,5	29'	81,8	—	—
9'	121	149	216,5	30'	—	—	63,2
10'	119	145	203	31'	77	79,5	—
11'	116,2	141	187,5	32'	—	—	—
12'	115	137,5	173,5	33'	72	—	—
13'	111,5	133,5	—	34'	—	—	55
14'	109	130	149	35'	67,5	67,5	—
15'	107	126	139	36'	—	—	—
16'	105	122,5	130	37'	6,3	—	—
17'	—	119	121,7	38'	—	60	—
18'	101	115,5	—	39'	5,9	—	—
19'	99	112	—	40'	—	—	—
20'	97	109	101,8				

Die Curven (Taf. II Fig. 6a) geben die Resultate graphisch wieder. Die den einzelnen Legirungen entsprechen-

den Curven sind durch die beigesetzten chemischen Formeln charakterisirt. Bei beiden Legirungen ist bei höheren Temperaturen die Abkühlung eine ziemlich schnelle und fast gleich der des Zinns. Hiernach würde die spec. Wärme gleicher Volumina des Zinns und seiner Amalgame nahezu gleich sein. Dies ist in der That der Fall, wenn man annimmt, dass im flüssigen Zustande die spec. Wärme der Legirung die mittlere der einzelnen Bestandtheile ist. Bei der ersten Legirung  $\text{HgSn}$  tritt dann bei  $128^\circ$ , bei der zweiten  $\text{HgSn}_2$  dagegen bei  $164^\circ$  eine beträchtliche Abnahme der Abkühlungsgeschwindigkeit ein, und zwar in ganz ähnlicher Weise wie bei den Zinn-Blei-Legirungen in der Nähe des sogenannten zweiten Schmelzpunktes; doch bleibt bei keiner die Temperatur längere Zeit vollkommen constant (beim Zinn war dies beim Erstarren während 7 Minuten der Fall). Diese langsamere Abkühlung der Amalgame findet sich bis zu den niedrigsten beobachteten Temperaturen und erklärt sich in ganz derselben Weise wie bei den anderen binären Legirungen zwischen den beiden Schmelzpunkten in der Weise, dass Zinn und Quecksilber eine bei einer bestimmten Temperatur erstarrende wirkliche Verbindung bilden, die in Quecksilber mit steigender Temperatur mehr und mehr löslich ist. Bei der Abkühlung scheidet sich bei jeder Temperatur der Ueberschuss an Zinn-Legirung aus und die dabei frei werdende Wärmemenge macht sich bei Bestimmungen der specifischen Wärme geltend. Unter dem Mikroskop scheinen in der That bei den betreffenden Quecksilberlegirungen zwischen den festen Theilchen noch Tröpfchen einer anderen flüssigen Substanz zwischengelagert zu sein.

Leipzig, Physik-chem. Lab., December 1877.

---

VII. *Theorie der Absorption und Fluorescenz;*  
*von E. Lommel.*

Die Theorie der Absorption und Fluorescenz, die in den folgenden Paragraphen entwickelt werden soll, ist in ihren wesentlichen Zügen die nämliche, welche ich in einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> als mehr populär gehaltene Skizze bereits mitgetheilt habe. Es handelt sich hier wie dort um die Aufgabe, die Bewegung eines Körpertheilchens (Atoms) zu bestimmen, das, während es nach einer Gleichgewichtslage hinstrebt, von einem periodischen Impulse ergriffen wird. Die gegenwärtige Behandlung dieser Aufgabe unterscheidet sich von der früheren in zwei Punkten. Nämlich erstens dadurch, dass die zu Grunde liegende Bewegungsgleichung durch Hinzufügung eines Gliedes, welches einen der Geschwindigkeit proportionalen Widerstand ausdrückt, eine erweiterte Gestalt erhielt; die Einführung eines solchen Widerstandes involvirt offenbar keine neue Hypothese; sie muss vielmehr, da das Vorhandensein eines Widerstandes der allgemeinere in der Natur gewöhnlich vorkommende Fall ist, angesehen werden als Beseitigung der bisher üblichen Hypothese, dass dieser Widerstand ausser Acht gelassen werden dürfe. Zweitens unterscheidet sich die gegenwärtige Darstellung von der früheren dadurch, dass ein Princip, welches in der Akustik allgemein und ausdrücklich anerkannt ist und in der Optik bisher wohl ebenso allgemein, aber stillschweigend angenommen wurde, nämlich der Satz: „Homogenes Licht besteht aus einfachen pendelartigen Schwingungen“, zur Interpretation der Ausdrücke herangezogen wird.

Der Hypothesen, welche unserer Theorie zu Grunde liegen, sind überhaupt nur wenige, und darunter keine, welche für diese Theorie speciell aufgestellt wäre, sondern nur solche, welche auch sonst in der Wissenschaft allgemein anerkannt sind.

1) Pogg. Ann. CXLIII. p. 26.

Vor allem wird an der Anschauung festgehalten, dass die schwingenden Bewegungen, welche die Absorption und Fluorescenz verursachen, innerhalb des Molecüls sich vollziehen, oder, nach der früher von mir gebrauchten Bezeichnung, intramoleculare sind. Unter „Molecül“ wird im Sinne der Chemie eine aus Atomen von bestimmter Natur und Anzahl gesetzmässig aufgebaute Atomgruppe verstanden, in der jedem Atom eine bestimmte Gleichgewichtslage angewiesen ist, um welche es zu schwingen vermag.

Es wird endlich vorausgesetzt, dass jedes Atom nach seiner Gleichgewichtslage hingezogen werde mit einer Kraft, welche ausdrückbar sei durch eine nach steigenden Potenzen der Verschiebung entwickelbare Function der letzteren, die in der Gleichgewichtslage selbst zu Null wird. Wenn, entgegen der gewöhnlichen Behandlungsweise, welche sich unter der Annahme verschwindend kleiner Schwingungen auf die Berücksichtigung der ersten Potenz der Verschiebung beschränkt, auch noch deren zweite Potenz mit in Rechnung gezogen wird, so wird auch hiermit keine neue Hypothese aufgestellt, sondern nur eine Beschränkung, welche der vollständigen Hypothese gewöhnlich auferlegt wird, theilweise beseitigt.

1. Ein Körperatom von der Masse  $m$  befinde sich zur Zeit  $t$  im Abstände  $x$  von seiner Gleichgewichtslage, und werde nach dieser hingezogen mit einer Kraft, welche als Function dieses Abstandes ausgedrückt sei durch die Reihe:

$$-Ax - Bx^2 - Cx^3 - \dots$$

Das Körpertheilchen sei ferner einem seiner Geschwindigkeit proportionalen Widerstand  $-K \frac{\partial x}{\partial t}$  ausgesetzt, und empfangen ausserdem noch einen periodischen Impuls  $-F \sin qt$ . Die Gleichung seiner Bewegung lautet alsdann:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -K \frac{\partial x}{\partial t} - Ax - Bx^2 - Cx^3 - \dots - F \sin qt,$$

oder, wenn wir:

$$\frac{K}{m} = 2k, \quad \frac{F}{m} = f, \quad \frac{A}{m} = p^2, \quad \frac{B}{m} = b\varepsilon, \quad \frac{C}{m} = c\varepsilon^2 \dots$$

setzen, wo unter  $\varepsilon$  eine kleine Grösse verstanden wird, durch deren Verschwinden die Aufgabe auf den gewöhnlich betrachteten Fall unendlich kleiner Schwingungen reducirt wird, folgendermaassen:

$$(1) \quad \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + 2k \frac{\partial x}{\partial t} + p^2 x + b\varepsilon x^2 + c\varepsilon^2 x^3 + \dots + f \sin qt = 0.$$

2. Um diese Gleichung näherungsweise zu integrieren, setzen wir:

$$x = x_0 + \varepsilon x_1 + \varepsilon^2 x_2 + \dots,$$

ordnen nach Potenzen von  $\varepsilon$ , und machen die Coëfficienten dieser Potenzen einzeln der Null gleich. Wir erhalten so zur Bestimmung der Functionen  $x_0, x_1 \dots$  die linearen Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial^2 x_0}{\partial t^2} + 2k \frac{\partial x_0}{\partial t} + p^2 x_0 + f \sin qt = 0$$

$$(2) \quad \frac{\partial^2 x_1}{\partial t^2} + 2k \frac{\partial x_1}{\partial t} + p^2 x_1 + b x_0^2 = 0$$

$$\frac{\partial^2 x_2}{\partial t^2} + 2k \frac{\partial x_2}{\partial t} + p^2 x_2 + 2b x_0 x_1 + c x_0^3 = 0$$

.....

Wenn wir in Gleichung (1) bei der zweiten Potenz von  $x$  stehen bleiben und sonach die zweite und die höheren Potenzen von  $\varepsilon$  vernachlässigen, brauchen wir von den Gleichungen des Systems (2) nur die beiden ersten zu berücksichtigen. Die Integration derselben ergibt:

$$(3) \quad x_0 = M \sin (qt - \alpha) + N e^{-kt} \sin (rt + \psi)$$

$$(4) \quad \begin{aligned} x_1 = & -\frac{M^2 b}{2} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{\sin 2\beta}{4kq} \cos (2qt - 2\alpha - 2\beta) \right) \\ & - \frac{N^2 b e^{-2kt}}{2} \left( \frac{1}{p^2} + \frac{\sin 2\gamma}{4kr} \cos (2rt + 2\psi - 2\gamma) \right) \\ & + \frac{MN b e^{-kt}}{q} \left( \frac{\cos ((q-r)t - \alpha - \psi)}{q - 2r} - \frac{\cos ((q+r)t - \alpha + \psi)}{q + 2r} \right) \\ & + N_1 e^{-kt} \sin (rt + \psi_1), \end{aligned}$$

wo  $N$ ,  $N_1$ ,  $\psi$ ,  $\psi_1$  willkürliche Constante sind, die übrigen eingeführten Grössen aber die folgende Bedeutung haben:

$$(5) \quad M = -\frac{f \sin \alpha}{2kq}, \quad r = \sqrt{p^2 - k^2},$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2kq}{p^2 - q^2}, \quad \operatorname{tg} 2\beta = \frac{4kq}{p^2 - 4q^2}, \quad \operatorname{tg} 2\gamma = \frac{4kr}{3p^2 - 4k^2}.$$

3. Der Ausdruck für  $x_1$  verliert seine Geltung, sobald  $q = 2r$  ist; in diesem Falle hat man die Integrale:

$$(3a) \quad x_0 = M \sin(2rt - \alpha) + Ne^{-kt} \sin(rt + \psi)$$

$$(4a) \quad x_1 = -\frac{M^2 b}{2} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{\sin 2\beta}{8kr} \cos(4rt - 2\alpha - 2\beta) \right)$$

$$- \frac{N^2 b e^{-2kt}}{2} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{\sin \alpha}{4kr} \cos(2rt + 2\psi + \alpha) \right)$$

$$- \frac{MN b e^{-kt}}{2r^2} \left( \frac{1}{2} \cos(3rt - \alpha + \psi) + \frac{1}{2} \cos(rt - \alpha - \psi) \right.$$

$$\left. + rt \sin(rt - \alpha - \psi) \right) + N_1 e^{-kt} \sin(rt + \psi_1),$$

worin:

$$(5a) \quad M = -\frac{f \sin \alpha}{4kr}, \quad r = \sqrt{p^2 - k^2},$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{4kr}{3p^2 - 4k^2}, \quad \operatorname{tg} 2\beta = -\frac{8kr}{15p^2 - 16k^2}$$

zu nehmen ist.

4. Für  $k = 0$  gestaltet sich die Auflösung im allgemeinen wie folgt:

$$(3a) \quad x_0 = M \sin qt + N \sin(pt + \psi)$$

$$(4a) \quad x_1 = -\frac{M^2 b}{2} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{p^2 - 4q^2} \cos 2qt \right) - \frac{N^2 b}{2} \left( \frac{1}{p^2} + \frac{1}{3p^2} \cos(2pt + 2\psi) \right)$$

$$+ \frac{MN b}{q} \left( \frac{\cos((q-p)t - \psi)}{q - 2p} - \frac{\cos((q+p)t + \psi)}{q + 2p} \right) + N_1 \sin(pt + \psi_1),$$

wo:

$$(5a) \quad M = -\frac{f}{p^2 - q^2}$$

ist. Diese Auflösung wird aber unzulässig in drei Fällen, nämlich für  $q = 2p$ , für  $q = \frac{1}{2}p$  und für  $q = p$ .

Wenn  $q = 2p$  ist, hat man zu nehmen:

$$(3\beta) \quad x_0 = \frac{f}{3p^3} \sin 2pt + N \sin(pt + \psi)$$

$$(4\beta) \quad x_1 = -\frac{f^2 b}{18p^4} \left( \frac{1}{p^2} + \frac{1}{15p^2} \cos 4pt \right) - \frac{N^2 b}{2} \left( \frac{1}{p^2} + \frac{1}{3p^2} \cos(2pt + 2\psi) \right) \\ - \frac{Nfb}{6p^4} \left( \frac{1}{3} \cos(3pt + \psi) + \frac{1}{2} \cos(pt - \psi) + pt \sin(pt - \psi) \right) + N_1 \sin(pt + \psi_1).$$

Wenn  $q = \frac{1}{2}p$  ist, gelten folgende Werthe:

$$(3\gamma) \quad x_0 = -\frac{4f}{3p^2} \sin \frac{1}{2}pt + N \sin(pt + \psi)$$

$$(4\gamma) \quad x_1 = -\frac{8f^2 b}{9p^6} \left( 1 - \frac{1}{2}pt \sin pt \right) - \frac{N^2 b}{2} \left( \frac{1}{p^2} + \frac{1}{3p^2} \cos(2pt + 2\psi) \right) \\ + \frac{16Nfb}{3p^4} \left( \frac{1}{3} \cos(\frac{1}{2}pt + \psi) + \frac{1}{3} \cos(\frac{3}{2}pt + \psi) \right) + N_1 \sin(pt + \psi_1).$$

Für  $q = p$  endlich ergeben sich die Integrale in folgender Gestalt:

$$(3\delta) \quad x_0 = \frac{f}{2p} t \cos pt + N \sin(pt + \psi)$$

$$(4\delta) \quad x_1 = -\frac{f^2 b}{8p^4} \left( t^2 - \frac{2}{p^2} - \left( \frac{t^2}{3} - \frac{26}{27p^2} \right) \cos 2pt + \frac{8t}{9p} \sin 2pt \right) \\ - \frac{N^2 b}{2p^2} \left( 1 + \frac{1}{3} \cos(2pt + 2\psi) \right) \\ + \frac{Nfb}{2p^3} \left( -t \sin \psi + \frac{1}{3} t \sin(2pt + \psi) + \frac{4}{9p} \cos(2pt + \psi) \right) + N_1 \sin(pt + \psi_1).$$

5. Betrachten wir zunächst den letzten Fall, wo  $h = 0$  und  $q = p$  ist, so sehen wir schon in dem Ausdrucke  $x_0$  (3 $\delta$ ) ein Glied:

$$\frac{f}{2p} t \cos pt$$

auftreten, welches die Zeit  $t$  als Factor enthält. Dasselbe stellt eine schwingende Bewegung dar, deren Amplitude der Zeit proportional zunimmt, deren lebendige Kraft demnach ebenfalls mit der Zeit unaufhörlich wächst. Was aber das Körperatom an lebendiger Kraft gewinnt, muss die an ihm vorüberziehende Wellenbewegung, von welcher es den periodischen Impuls  $f \sin pt$  empfängt, an Energie



verlieren. Diese Wellenbewegung wird daher, indem sie einen Theil ihrer Energie an die Körperatome abgibt, geschwächt, oder, wie man zu sagen pflegt, sie erleidet Absorption. Wir gelangen sonach zu dem Kirchhoff'schen Satze: Eine Wellenbewegung wird von einem Körper absorbirt, wenn ihre Periode derjenigen gleich ist, in welcher die Körperatome selbst zu schwingen vermögen.

Dieser aus dem Ausdrücke  $x_0$  hergeleitete Satz gilt, gleichviel ob wir nur die erste oder auch noch die zweite Potenz der Verschiebung  $x$  in Rechnung ziehen, nur dass im letzteren Falle auch die Bewegung  $x_1$  zur Absorption ihren Beitrag liefert. Das im Ausdrücke  $x_1$  (4 $\delta$ ) enthaltene Glied:

$$-\frac{N^2 b}{2p^2} \left( 1 + \frac{1}{2} \cos(2pt + 2\psi) \right)$$

zeigt nämlich, dass das Körperatom auch in der Octave seines Grundtones zu schwingen fähig ist, und die übrigen Glieder lehren, dass auch diese Octave auf Kosten der einfallenden mit dem Grundtone gleichgestimmten Welle an Energie gewinnt.

6. Wenn  $q = 2p$  ist, tritt in dem Ausdrücke  $x_1$  (4 $\beta$ ) das Glied:

$$-\frac{N f b}{6p^3} t \sin(pt - \psi)$$

auf, welches zeigt, dass auch eine Welle, deren Schwingungszahl doppelt so gross ist als die dem Grundtone des Körpertheilchens eigenthümliche, von diesem absorbirt wird, indem sie eben diesen Grundton verstärkt.

Wir nennen diesen Vorgang, weil die Energie der Welle zur Verstärkung einer schwingenden Bewegung verwendet wird, deren Stimmung um eine Octave tiefer liegt, als diejenige der Welle: „Absorption durch die nächsttiefere Octave.“

Wenn  $q = \frac{1}{2}p$  ist, so folgt aus dem Gliede (Gleichung 4 $\gamma$ ):

$$\frac{4f^2b}{9p^5} t \sin pt,$$

dass eine Wellenbewegung, deren Schwingungszahl halb so gross ist als diejenige des Grundtones, von dem Körperatome ebenfalls absorbirt wird, indem sie wiederum dessen Grundton verstärkt.

Diesen Vorgang bezeichnen wir als „Absorption durch die nächsthöhere Octave.“

Wir stellen diese beiden Arten von Absorption als „indirecte Absorption“ der im vorigen Paragraphen betrachteten „directen Absorption“ gegenüber, welche letztere man auch als „Absorption durch Einklang“ bezeichnen könnte. Die indirecte Absorption wird, da sie lediglich durch den Einfluss der zweiten Potenz der Verschiebung bedingt ist, von der directen begreiflicherweise an Intensität übertroffen.

7. Nachdem hiermit der Grenzfall  $k = 0$  vorläufig erledigt ist, wenden wir uns zur Betrachtung des allgemeinen Falles (Gleichungen (3) und (4)), wo  $k$  irgend einen positiven Werth hat, und bestimmen zunächst den Zuwachs an lebendiger Kraft, welchen die schwingende Bewegung des Atomes während der Zeit  $t$  durch die Einwirkung des periodischen Impulses gewinnt. Dieser Zuwachs wird dargestellt durch den Ausdruck:

$$\frac{m}{2} \left( \int_0^t \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)^2 dt - \left[ \int_0^t \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)^2 dt \right]_{f=0} \right).$$

Es ist aber:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial x_0}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial x_1}{\partial t} + \varepsilon^2 \frac{\partial x_2}{\partial t} + \dots,$$

folglich, wenn wir die mit höheren Potenzen von  $\varepsilon$  multiplicirten Glieder ausser Acht lassen:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)^2 = \left( \frac{\partial x_0}{\partial t} \right)^2 + 2\varepsilon \frac{\partial x_0}{\partial t} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial t} + \varepsilon^2 \left( \frac{\partial x_1}{\partial t} \right)^2 + 2\varepsilon^2 \frac{\partial x_0}{\partial t} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial t}.$$

Berechnen wir obigen Ausdruck zuerst nur für das Glied  $\left(\frac{\partial x_o}{\partial t}\right)^2$ , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \int_0^t \left(\frac{\partial x_o}{\partial t}\right)^2 dt - \left[ \int_0^t \left(\frac{\partial x_o}{\partial t}\right)^2 dt \right]_{f=0} &= \frac{1}{4} M^2 q^2 t + \frac{1}{4} M^2 q \left( \sin(2qt - 2\alpha) + \sin 2\alpha \right) \\ &+ \frac{MNq(r(q-r) - k^2)}{(q-r)^2 + k^2} \left( \sin(\alpha + \psi) + e^{-kt} \sin((q-r)t - \alpha - \psi) \right) \\ &+ \frac{MNkq^2}{(q-r)^2 + k^2} \left( \cos(\alpha + \psi) - e^{-kt} \cos((q-r)t - \alpha - \psi) \right) \\ &+ \frac{MNq(r(q+r) + k^2)}{(q+r)^2 + k^2} \left( \sin(\alpha - \psi) + e^{-kt} \sin((q+r)t - \alpha + \psi) \right) \\ &- \frac{MNkq^2}{(q+r)^2 + k^2} \left( \cos(\alpha - \psi) - e^{-kt} \cos((q+r)t - \alpha + \psi) \right). \end{aligned}$$

Im Vergleich mit dem ersten Gliede, welches der Zeit proportional zunimmt, können die übrigen Glieder, falls der Zeitraum  $t$  gross genug gedacht wird, ausser Acht gelassen werden. Nehmen wir vorläufig auch auf die mit den Potenzen von  $\varepsilon$  multiplicirten Glieder keine Rücksicht, so wird in erster Annäherung die Zunahme der lebendigen Kraft während der Zeit  $t$  dargestellt durch den Ausdruck:

$$\frac{m}{4} M^2 q^2 t,$$

und die Zunahme während der Zeiteinheit:

$$\frac{m}{4} M^2 q^2$$

kann als Maass der molecularen Absorption angesehen werden. Führen wir statt  $M$  seinen Werth aus Gl. (5) ein, so erhalten wir für die Grösse der Absorption den Ausdruck:

$$(6) \quad \frac{m f^2 \sin^2 \alpha}{16 k^2},$$

welcher zeigt, dass die Absorption der Intensität der einfallenden Welle und der Grösse  $\sin^2 \alpha$  direct, dem Quadrate des Widerstandscoefficienten  $2k$  aber umgekehrt proportional ist.

8. Die Absorption erreicht ihren grössten Werth, wenn  $\sin \alpha = 1$  oder  $\operatorname{tg} \alpha = \infty$  ist. Nun wird aber:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2kq}{p^2 - q^2}$$

unendlich, wenn  $q = p$  ist, wobei zu bemerken ist, dass die Periode der Eigenschwingung des Atomes im gegenwärtigen allgemeinen Falle nicht mehr durch  $p$ , sondern durch  $r = \sqrt{p^2 - k^2}$  (s. Gl. (5)) bestimmt wird. Wir gelangen daher zu folgendem Satze:

Das Maximum der (molecularen) Absorption findet statt, wenn  $q = p$  ist, d. h. wenn die Schwingungszahl der einfallenden Welle gleich derjenigen ist, die dem Körperatome eigen wäre, falls dasselbe ohne Widerstand zu schwingen vermöchte.

Dieser Satz enthält den Kirchhoff'schen als speciellen Fall (für  $k = 0$ ) in sich.

9. Die Absorption beschränkt sich jedoch nicht auf dieses Maximum, sondern erstreckt sich mit abnehmender Stärke nach Maassgabe des Ausdruckes (6) noch zu beiden Seiten des Werthes  $q = p$  auf grössere und kleinere Werthe von  $q$ . Man wird daher, wenn man durch den absorbirenden Körper gegangenes weisses Licht mittelst des Prismas zerlegt, an der entsprechenden Stelle des Spectrums einen Absorptionsstreifen erblicken, der um so breiter, verwaschener und weniger intensiv erscheint, je grösser der Widerstandscoefficient  $2k$  ist, und dessen Intensitätsverhältnisse überhaupt durch den Ausdruck (6), wenn man ihn als Function von  $q$  betrachtet, dargestellt werden. Wir erhalten demnach ein Bild des Absorptionsstreifens, wenn wir den Ausdruck  $\sin^2 \alpha$  als eine Curve verzeichnet denken, welche auf die Schwingungszahlen<sup>1)</sup>  $q$

1) Wir denken uns überhaupt in gegenwärtiger Abhandlung das Spectrum entlang einer nach den Schwingungszahlen getheilten Abscissenlinie aufgetragen. Diese Darstellung ist ebenso naturgemäss wie die nach Wellenlängen, hat aber gegenüber dieser den Vortheil, dass sie sich dem prismatischen Spectrum enger anschliesst.

als Abscissen bezogen ist. Man überzeugt sich leicht, dass diese Absorptionscurve nach der weniger brechbaren Seite hin steiler abfällt als nach der brechbareren. Je kleiner  $k$  wird, desto schmaler und schwärzer stellt sich der Absorptionsstreif dar, bis er sich in dem Grenzfalle  $k = 0$  auf eine scharfe dunkle Linie reducirt.

10. Dass schmale dunkle Absorptionslinien nur bei gasförmigen Körpern beobachtet werden, feste und flüssige Absorbentien dagegen stets mehr oder weniger breite Absorptionsstreifen darbieten, würde sich demnach aus der Annahme erklären, dass innerhalb der Molecüle eines vollkommenen Gases die Schwingungen der Atome ohne Widerstand erfolgen, während sie innerhalb der Molecüle flüssiger und fester Körper einem, vielleicht durch die Cohäsionsverhältnisse bedingten, Widerstande unterworfen sind.

Wenn ein solcher Widerstand einwirkt, so ist, wie die Gleichung:

$$r = \sqrt{p^2 - k^2}$$

zeigt, die Schwingungszahl des Eigentones des Atomes kleiner als diejenige der stärkstabsorbirten Welle. Obgleich daher diese Art der Absorption zwar nicht mehr „Absorption durch Einklang“ genannt werden kann, so behalten wir doch die Bezeichnung „directe Absorption“ für dieselbe bei, da die früher so bezeichnete (nach unserer Ansicht nur bei Gasen vorkommende) Absorptionsart sich als Grenzfall ( $k = 0$ ) an den gegenwärtigen allgemeineren Fall unmittelbar anschliesst.

11. Wenden wir uns zur Betrachtung derjenigen Theile des Energiezuwachses, welche mit den Potenzen von  $\varepsilon$  behaftet sind, so ergibt sich zunächst, dass die Glieder, welche aus der Integration der Geschwindigkeitsproducte hervorgehen, sämmtlich von der Form derjenigen sind, welche wir oben in dem durch Integration von  $\left(\frac{\partial x_o}{\partial t}\right)^2$

erhaltenen Ausdruck gegenüber dem mit  $t$  multiplicirten Gliede vernachlässigen durften; um so mehr dürfen daher die hier in Rede stehenden Theile neben diesem Gliede ausser Acht gelassen werden.

Dagegen liefert die Integration von  $\left(\frac{\partial x_1}{\partial t}\right)^2$  noch das der Zeit proportionale Glied:

$$\frac{m}{4} \cdot \frac{M^4 b^2 \epsilon^2 \sin^2 2\beta}{16k^2} t,$$

gegen welches die übrigen Glieder, die wiederum von der oben bezeichneten Beschaffenheit sind, vernachlässigt werden können, falls nicht etwa  $q = 2r$  ist oder diesem Werthe nahe kommt, ein Fall, der eine besondere weiter unten folgende Behandlung erfordert. Demnach muss, um eine zweite Annäherung zu erhalten, dem obigen Absorptionsausdruck  $\frac{m}{4} M^2 q^2$  noch das Glied:

$$(7) \quad \frac{m}{4} b^2 \epsilon^2 \cdot \frac{M^4 \sin^2 2\beta}{16k^2}$$

hinzugefügt werden. Dasselbe bleibt im Vergleich mit jener ersten Annäherung im allgemeinen sehr unbedeutend, und kann daher, wenn wir uns mit der Darstellung der directen Absorption in ihren Hauptzügen, wie sie oben gegeben wurde, begnügen wollen, unberücksichtigt bleiben.

12. Wenn  $q = 2r$  ist, verliert die Gleichung (4) ihre Geltung, und die Gleichung (4a) tritt an ihre Stelle. In dem Ausdrücke für  $x_1$  beugen wir jetzt dem Gliede:

$$-\frac{MNb}{2r} e^{-kt} \cdot t \cdot \sin(rt - \alpha - \psi),$$

welches eine schwingende Bewegung darstellt, deren veränderliche Amplitude mit der Zeit bis zu einem bei  $t = \frac{1}{k}$  erreichten Maximum anwächst. In dem Ausdrücke für  $\frac{\partial x_1}{\partial t}$  erscheinen die entsprechenden Glieder:

$$- \frac{MNb}{2} e^{-kt} \cdot t \cdot \left( \cos(rt - \alpha - \psi) - \frac{k}{r} \sin(rt - \alpha - \psi) \right),$$

welche, wenn man bei Berechnung des Integrales von  $\left(\frac{\partial x_1}{\partial t}\right)^2$  alle Glieder ausser Acht lässt, welche Kreisfunctionen enthalten und daher, da sie bei wachsender Zeit bald positiv, bald negativ werden, eine dauernde Zunahme der Energie nicht bedingen können, einen Zuwachs der lebendigen Kraft während der Zeit  $t$  in folgender Form:

$$(8) \quad \frac{m}{4} b^2 \varepsilon^2 \cdot \frac{M^2 N^2 p^2}{4 r^2} \left( \frac{1}{4 k^3} (1 - e^{-2kt}) - \frac{e^{-2kt}}{2k} \left( t^2 + \frac{t}{k} \right) \right)$$

ergeben. Da der eingeklammerte Ausdruck mit wachsender Zeit bis zu dem Grenzwerthe  $\frac{1}{4k^3}$  fortwährend zunimmt, so zeigt dieses Glied die Absorption der Welle an, deren Schwingungszahl doppelt so gross ist als diejenige des wirklichen<sup>1)</sup> Grundtones des Körperatoms. Wir bezeichnen, im Anschluss an den bereits erwähnten Grenzfall, diesen Vorgang als „indirecte Absorption durch die nächsttiefere Octave.“

13. Diese Absorption erstreckt sich jedoch nicht bloss auf diejenige Welle, für welche genau  $q = 2r$  ist, sondern auch auf die beiderseits benachbarten, für die  $q$  dem Werthe  $2r$  nahe kommt. Ist dies nämlich der Fall, so darf bei Berechnung der zweiten Annäherung aus der allgemeinen Gleichung (4) das Glied:

$$(9) \quad \frac{m}{4} b^2 \varepsilon^2 \cdot \frac{M^2 N^2}{2kq^2} \cdot \frac{(q-r)^2 + k^2}{(q-2r)^2} (1 - e^{-2kt}),$$

welches bei Betrachtung der directen Absorption ( $q = p$ ) gegenüber den mit  $t$  proportionalen Gliedern ausser Acht gelassen wurde, nicht mehr vernachlässigt werden. Dasselbe nimmt bei wachsendem  $t$  bis zu einem Grenzwerthe

---

1) Im Gegensatz zu dem „idealen“ Grundtone  $p$ , den das Atom geben würde, wenn es ohne Widerstand schwingen könnte.



zu, der um so beträchtlicher ausfällt, je mehr sich  $q$  von der einen oder der anderen Seite her dem Werthe  $2r$  nähert. Wir sehen daraus, dass auch die indirecte Absorption zu einem Absorptionsstreifen Anlass gibt, der um so breiter und verwaschener erscheint, je grösser  $k$  ist, sich für  $k = 0$  dagegen zu einer schmalen Absorptionslinie zusammenzieht.

Von einer Absorption durch die nächsthöhere Octave kann, solange  $k$  einen merklichen Werth besitzt, nicht die Rede sein, da das oben bereits berechnete Glied der zweiten Annäherung (7), welchem im Grenzfalle  $k = 0$  diese Art von Absorption entspricht, weder für  $q = \frac{1}{2}p$  noch für  $q = \frac{1}{2}r$  zu einem Maximum wird.

14. Durch die absorbirte Wellenbewegung wird das Körperatom selbst in schwingende Bewegung versetzt oder seine bereits vorhandene Bewegung wird verstärkt. Es wird dadurch selbst zum Ausgangspunkt einer Wellenbewegung, die sich in das umgebende Mittel (in den Aether, wenn es sich um Licht handelt) fortpflanzt. Die schwingende Bewegung des Atoms wird, in erster Annäherung, dargestellt durch den Ausdruck:

$$x_0 = M \sin(qt - \alpha) + Ne^{-kt} \sin(rt + \psi),$$

dessen zweites Glied

$$Ne^{-kt} \sin(rt + \psi)$$

die Eigenschwingung des Atoms repräsentirt und nun zunächst betrachtet werden soll. Vermöge des Factors  $e^{-kt}$  wird diese Bewegung mit der Zeit immer schwächer und verklingt um so rascher, je grösser  $k$  ist. Dieser Umstand berechtigt aber keineswegs zu der Annahme, dass diese Schwingung überhaupt nicht in die Erscheinung trete und deshalb ausser Acht gelassen werden dürfe.

Halten wir nun an dem Grundsatz fest, dass homogenes Licht nur durch einfache pendelartige Schwingungen hervorgebracht werde, so kann diese Schwingung mit veränderlicher Amplitude kein homogenes

Licht darstellen. Um sie in ihre homogenen Bestandtheile zu zerlegen, entwickeln wir den Factor  $e^{-kt}$  nach dem Fourier'schen Lehrsatz, und erhalten:

$$e^{-kt} = \frac{1 - e^{-ka}}{ka} + \frac{2k}{a} \left( \frac{1 + e^{-ka}}{k^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} \cos \frac{\pi t}{a} + \frac{1 - e^{-ka}}{k^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} \cos \frac{2\pi t}{a} + \frac{1 + e^{-ka}}{k^2 + \left(\frac{3\pi}{a}\right)^2} \cos \frac{3\pi t}{a} + \dots \right), \quad (10)$$

eine Entwicklung, welche für alle Werthe von  $t$  zwischen 0 und  $a$  sowie an diesen Grenzen selbst gültig ist. Die Zerlegung der Eigenschwingung des Atoms in ihre einfach pendelartigen (homogenen) Bestandtheile ergibt sich demnach wie folgt:

$$\begin{aligned} e^{-kt} \sin(rt + \psi) &= \frac{1 - e^{-ka}}{ka} \left\{ \sin(rt + \psi) + \frac{1 + e^{-ka}}{1 - e^{-ka}} \cdot \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} \sin\left(\left(r - \frac{\pi}{a}\right)t + \psi\right) \right. \\ &+ \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} \sin\left(\left(r - \frac{2\pi}{a}\right)t + \psi\right) + \frac{1 + e^{-ka}}{1 - e^{-ka}} \cdot \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{3\pi}{a}\right)^2} \sin\left(\left(r - \frac{3\pi}{a}\right)t + \psi\right) + \dots \\ &+ \frac{1 + e^{-ka}}{1 - e^{-ka}} \cdot \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} \sin\left(\left(r + \frac{\pi}{a}\right)t + \psi\right) + \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} \sin\left(\left(r + \frac{2\pi}{a}\right)t + \psi\right) \\ &\left. + \frac{1 + e^{-ka}}{1 - e^{-ka}} \cdot \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{3\pi}{a}\right)^2} \sin\left(\left(r + \frac{3\pi}{a}\right)t + \psi\right) + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Der Ausdruck  $e^{-kt} \sin(rt + \psi)$  gilt von  $t=0$  bis  $t=\infty$ , die Reihenentwicklung von  $t=0$  bis  $t=a$ . Letztere wird daher mit jenem vollkommen identisch, wenn wir  $a$  unendlich gross werden lassen. Um dieser Forderung zu genügen, setzen wir  $\frac{\pi}{a} = \delta$ , indem wir unter  $\delta$  eine zum Verschwinden bestimmte Grösse verstehen, und berücksichtigen, dass  $\lim e^{-\frac{\pi k}{\delta}} = 0$  ist. Der obige Ausdruck nimmt alsdann folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}
 e^{-kt} \sin(rt + \psi) &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\delta}{\pi k} \left\{ \sin(rt + \psi) + \frac{k^2}{k^2 + \delta^2} \sin((r - \delta)t + \psi) \right. \\
 &+ \frac{k^2}{k^2 + (2\delta)^2} \sin((r - 2\delta)t + \psi) + \frac{k^2}{k^2 + (3\delta)^2} \sin((r - 3\delta)t + \psi) + \dots \\
 (10) \quad &+ \frac{k^2}{k^2 + \delta^2} \sin((r + \delta)t + \psi) + \frac{k^2}{k^2 + (2\delta)^2} \sin((r + 2\delta)t + \psi) \\
 &\left. + \frac{k^2}{k^2 + (3\delta)^2} \sin((r + 3\delta)t + \psi) + \dots \right\},
 \end{aligned}$$

oder, wenn man sich an die Definition des bestimmten Integrales erinnert:

$$(10a) \quad e^{-kt} \sin(rt + \psi) = \frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin((r+z)t + \psi)}{k^2 + z^2} dz.$$

Die Schwingung  $e^{-kt} \sin(rt + \psi)$  ist demnach gleichbedeutend mit einer Reihe von unendlich vielen pendelartigen Schwingungen mit unendlich kleinen Amplituden, deren Schwingungszahlen sich in stetiger Aufeinanderfolge der Schwingungszahl<sup>1)</sup>  $r$  zu beiden Seiten anschließen, während die Amplituden von dieser mittleren „Hauptschwingung“ an nach beiden Seiten hin stetig abnehmen<sup>2)</sup>.

Das von einem Körperatom, welches unter dem Einflusse eines Widerstandes schwingt, ausgestrahlte Licht ist demnach nicht homogen, sondern wird durch das Prisma in ein continuirliches Spectrum ausgebreitet, welches sich von der der Hauptschwingungszahl  $r$  entsprechenden Stelle

1) Die Schwingungszahl ist eigentlich nicht  $r$  sondern  $\frac{r}{2\pi}$ ; wir erlauben uns aber der Kürze wegen, und da ein Missverständniß nicht zu besorgen ist, den Werth  $r$  selbst als Repräsentanten der Schwingungszahl zu gebrauchen.

2) Die Entwicklung (10), oder das bestimmte Integral (10a), scheint uns, als der analytische Ausdruck für ein continuirliches Spectrum, für die theoretische Optik von hervorragender Wichtigkeit zu sein. Beide Formeln sind übrigens aus der Theorie der Fourier'schen Integrale hinlänglich bekannt.

aus nach beiden Seiten hin um so weiter ausdehnt, je grösser der Widerstandscoefficient  $k$  ist.

Die Hauptschwingungszahl  $r$  liegt vermöge der Gleichung

$$r = \sqrt{p^2 - k^2}$$

stets tiefer als die Schwingungszahl  $p$  der stärksten Absorption, welche dem Atom, im Falle es ohne Widerstand schwingen könnte, eigen wäre.

15. Wir wenden diese Sätze zunächst an auf die Lichtentwicklung glühender Gase und Dämpfe, sei es dass dieselben in einer Flamme oder durch electriche Entladungen oder auf irgend eine andere Art zum Leuchten gebracht werden. Denn auch auf diese Fälle, in welchen das Atom nicht durch einen periodischen Impuls, sondern durch andere Ursachen in Schwingung versetzt wird, gelten unsere Gleichungen, wenn man  $f = 0$  setzt, und die Eigenschwingung des Atoms wird auch hier durch  $e^{-kt} \sin(rt + \psi)$  dargestellt.

Im vollkommenen Gaszustand, so haben wir oben angenommen, ist  $k = 0$ .

Wird daher ein vollkommenes Gas zum Selbstleuchten gebracht, so enthält sein Spectrum eine schmale scharfe helle Linie von der Schwingungszahl  $p$ .

Die Grösse dieser Schwingungszahl, also die Stelle der Linie im Spectrum, ist bedingt durch die Masse des Atoms und die Kraft, mit welcher dasselbe in der Entfernungseinheit nach seiner Gleichgewichtslage gezogen wird, also durch Grössen, welche vermöge des Baues und der Zusammensetzung des Molecüls, dem das Atom angehört, ein für allemal gegeben sind; sie ist daher für das Molecül charakteristisch.

Entfernt sich das Gas von dem vollkommenen Gaszustande, indem seine Dichte oder sein Druck wächst, so wird der Widerstandscoefficient  $2k$  merklich und nimmt

mit wachsender Verdichtung immer mehr zu. Alsdann folgt aus den obigen Sätzen:

Bei Vergrösserung der Dichte oder des Drucks eines Gases erleidet die helle Spectrallinie eine Verbreiterung und gleichzeitige Verschiebung nach der weniger brechbaren Seite hin.

Diese Folgerung wird durch Beobachtungen, welche Herr J. J. Müller<sup>1)</sup> an den Dämpfen von Natrium, Lithium und Thallium, sowie an Wasserstoffgas durchgeführt hat, ferner durch eine Beobachtung Zöllner's<sup>2)</sup> an Natriumdampf bestätigt.

Wächst die Dichte oder der Druck des Gases noch mehr, so dehnt sich sein Spectrum nach beiden Seiten hin immer weiter aus und wird zu einem continuirlichen. Dieser Satz entspricht einer allgemein bekannten Thatsache.

Die Bewegungsgleichung (1), von welcher wir ausgingen, liefert nur eine einzige Hauptschwingung  $r$  oder  $p$ , und bezieht sich daher eigentlich nur auf solche Körper, welche im gasförmigen Zustande eine einzige helle Spectrallinie zeigen. Wir beschränken uns hier auf diesen einfachsten Fall, weil derselbe zur Darlegung der Theorie vollkommen ausreicht, und eine grössere Allgemeinheit nur die Darstellung compliciren, für unsere gegenwärtige Absicht aber keinen wesentlichen Nutzen bringen würde. Die bisher aus dem einfachsten Fall gezogenen Folgerungen behalten nämlich auch dann ihre Gültigkeit, wenn das Atom mehrerer Hauptschwingungen fähig ist<sup>3)</sup>.

Lassen wir daher die obigen Sätze auch für Körper

---

1) Pogg. Ann. CL. p. 313.

2) Pogg. Ann. CXLII. p. 109.

3) Wenn das Molecül aus  $n$  Atomen besteht, so werden die Bewegungen dieser Atome durch  $3n$  Differentialgleichungen bestimmt, und die Schwingungszahlen  $r$ , deren jedes Atom fähig ist, ergeben sich als die Wurzeln einer algebraischen Gleichung vom  $3n$ ten Grade. Wir behalten uns vor einen solchen allgemeineren Fall in einer späteren Arbeit zu behandeln.

gelten, welche im vollkommenen Gaszustande eine beliebige Anzahl heller Spectrallinien darbieten, so erkennen wir, dass das Linienspectrum eines Gases, indem sich dieses von dem Zustande der Vollkommenheit entfernt, durch Verbreiterung und Abwärtsschiebung der Linien in ein Bandenspectrum, und endlich durch Zusammenfliessen der immer breiter werdenden Banden in ein continuirliches Spectrum übergeht. —

16. Werden die Atome eines Körpers durch den periodischen Impuls einer einfallenden Lichtwelle zum Selbstleuchten gebracht, so nennen wir diesen Leuchtprocess Fluorescenz.

Dieser Vorgang, soweit er von dem Gliede  $e^{-kt} \sin(rt + \psi)$  abhängt, charakterisirt sich nach den vorausgegangenen Entwicklungen wie folgt.

Die einfallende Welle erleidet directe Absorption, welche sich im Spectrum des hindurchgegangenen Lichtes durch einen Absorptionsstreifen kundgibt, dessen Maximum der Schwingungszahl  $p$  des „idealen“ Grundtons entspricht.

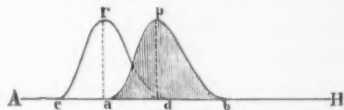
Durch die absorbirte Welle werden die Körperatome in schwingende Bewegung gesetzt, und strahlen nun Licht aus, dessen Hauptschwingungszahl  $r$  (der wirkliche Grundton) vermöge der Gleichung

$$r = \sqrt{p^2 - k^2}$$

stets tiefer liegt als diejenige des Absorptionsmaximums.

Das ausgesendete Licht (Fluorescenzlicht) ist nicht homogen, sondern breitet sich zu beiden Seiten der Hauptschwingung  $r$  nach Maassgabe der obigen Entwicklung (Gl. 10) oder (10a) zu einem mehr oder weniger breiten continuirlichen Spectralstreifen (Fluorescenzspectrum) aus.

Die nebenstehende Figur möge dieses Verhalten schematisch zur Anschauung bringen. Ueber der Abscissenlinie  $AH$ , welche die Ausdehnung des Spectrums von  $A$  bis  $H$  darstellt, erheben sich die beiden Curven  $apb$  und  $crd$ ; die erstere, deren Flächeninhalt schraffirt ist, soll den Absorptionsstreifen, die letztere nichtschraffirte das Fluorescenzspectrum repräsentiren.



Da jeder absorbirte Strahl die Schwingung  $e^{-kt} \sin(rt + \psi)$  hervorruft, so ergibt sich: Jeder dem Absorptionsgebiet ( $ab$ ) angehörige homogene Lichtstrahl erregt das ganze zusammengesetzte Fluorescenzspectrum (von  $c$  bis  $d$ ).

Greifen daher — was bei allen bisher bekannten in diese Kategorie gehörigen fluorescirenden Substanzen wirklich der Fall ist — Absorptionsgebiet und Fluorescenzspectrum eine Strecke ( $ad$ ) weit übereinander, so erregt jeder in diese gemeinschaftliche Strecke fallende homogene Lichtstrahl nicht nur die Strahlen des Fluoreszenzlichtes, welche eine kleinere oder gleich, grosse, sondern auch diejenigen, welche eine grössere Schwingungszahl haben als er selbst.

17. Fluorescenzspectrum und Absorptionsstreif stehen unter sich im innigsten und nothwendigen Zusammenhange; jenes stellt die Lichtemission vor, zu welcher diese Absorption gehört. Der auf hellem Spectralgrunde hervortretende dunkle Absorptionsstreif kann demnach als die Umkehrung des Fluorescenzspectrums angesehen werden, wie die dunkle  $D$ -Linie die Umkehrung der hellen Natriumlinie ist; nur dass in jenem Falle mit der Umkehrung zugleich eine Verschiebung und eine Aenderung des Aussehens verknüpft ist. Die Breitenausdehnung und die Intensitätsvertheilung des Fluoreszenzlichtes und des Absorptionsstreifens befolgen nämlich ganz



verschiedene von einander unabhängige Gesetze, welche resp. durch die Formeln (10a) und (6) ausgedrückt sind. Der Absorptionsstreif, obgleich als „Umkehrung“ des Fluoreszenzspectrums aufzufassen, erscheint daher hinsichtlich jener Merkmale keineswegs als das blosse negative Gegenbild desselben, sondern behauptet seinen besonderen davon verschiedenen Charakter.

18. Wenn das betrachtete Atom nur einer einzigen Hauptschwingung  $r$  fähig ist, wird in dem Fluoreszenz-spectrum, der Schwingungszahl  $r$  entsprechend, nur ein Maximum und in dem zugehörigen Absorptionsgebiet bei der Schwingungszahl  $p$  nur ein Minimum der Intensität auftreten. Sind aber mehrere Hauptschwingungen  $r, r', r'' \dots$  vorhanden, welche dem sichtbaren Theile des Spectrums angehören, so kann das Fluoreszenz-spectrum, das jetzt als aus der Uebereinanderlagerung mehrerer nach dem Gesetze (10a) constituirter Spectren entstanden anzu-sehen ist, mehrere Maxima der Lichtstärke darbieten, welche aber im allgemeinen weder in der Anzahl noch in der Lage mit den Schwingungszahlen  $r, r', r'' \dots$  übereinstimmen werden, da ja an jeder Stelle des resultirenden Fluoreszenzspectrums eine Intensität herrschen muss, die gleich der Summe der daselbst sich übereinanderlegenden Componenten ist, und sonach die Maxima der Componenten verwischt und verschoben werden. Aehnliches gilt von dem zugehörigen Absorptionsgebiet, welches in diesem Falle aus der Uebereinanderlagerung mehrerer Absorptionsstreifen resultirt, deren Maxima einzeln genommen den Schwingungszahlen  $p, p', p'' \dots$  entsprechen würden. Eine Aehnlichkeit im Aussehen des Fluoreszenz-spectrums und des Absorptionsgebietes wird hier noch weniger zu erwarten sein als in dem oben betrachteten einfachsten Falle. Es können z. B. in dem Fluoreszenz-spectrum mehrere Maxima und Minima der Helligkeit wahrnehmbar sein, während das zugehörige Absorptions-gebiet entsprechende Intensitätswechsel nicht erkennen lässt, und umgekehrt.

19. Um die Intensität des von dem schwingenden Atom ausgestrahlten Fluoreszenzlichts auszudrücken, bestimmen wir die willkürlichen Constanten  $N$  und  $\psi$  aus der Bedingung, dass das Atom zur Zeit  $t = 0$  sich in seiner Gleichgewichtslage in Ruhe befinde. Aus den beiden Bedingungsgleichungen:

$$[x_0]_0 = 0 \quad \text{und} \quad \left[ \frac{dx_0}{dt} \right]_0 = 0,$$

$$\text{d. i.} \quad M \sin \alpha - N \sin \psi = 0$$

$$\text{und} \quad Mq \cos \alpha + N(r \cos \psi - k \sin \psi) = 0$$

ergibt sich aber:

$$N^2 r^2 = M^2 (q^2 - 2kq \sin \alpha \cos \alpha + (p^2 - q^2) \sin^2 \alpha),$$

wo  $N^2 r^2$  als Maass der Intensität der durch den periodischen Impuls hervorgerufenen schwingenden Bewegung zu betrachten ist. Vermöge der Relation:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2kq}{p^2 - q^2},$$

ist aber:

$$(p^2 - q^2) \sin^2 \alpha - 2kq \sin \alpha \cos \alpha = 0.$$

Wir finden demnach:

$$(11) \quad N^2 r^2 = M^2 q^2$$

und gelangen also zu folgendem aus der Erfahrung bekannten Satz: Die Intensität des durch irgendeinen homogenen Strahl hervorgerufenen Fluoreszenzlichts ist proportional der Energie, mit welcher derselbe absorbirt wird.

20. Wir wollen jetzt annehmen, dass das Körperatom ausser der Schwingung  $r$ , welche dem sichtbaren Spectrum angehört und durch directe Absorption zu dem Absorptionsstreifen Anlass gibt, von dem bisher die Rede war, noch einer oder mehrerer Schwingungen  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3 \dots$  fähig sei, welche in die nächsttiefere Octave des Spectrums fallen. Es werden alsdann vermöge der indirecten Absorption durch die nächsttiefere

Octave entsprechende Absorptionsstreifen innerhalb des sichtbaren Spectrums auftreten.

Nun nehmen wir folgenden Satz zu Hülfe, welcher sich aus den mit (1) analogen allgemeineren Bewegungsgleichungen, die im Falle des Vorhandenseins mehrerer Schwingungen gelten, analytisch beweisen lässt<sup>1)</sup>.

Wenn ein Atom, welches mehrerer Schwingungen ( $r, r_1, r_2, r_3 \dots$ ) fähig ist, durch (directe oder indirecte) Absorption in Bewegung gesetzt wird, so wird im allgemeinen nicht nur diejenige Schwingung wachgerufen, welche zu der betreffenden Absorption den nächsten Anlass gibt, sondern die übrigen Schwingungen, deren das Atom (oder das Molecül, dem es angehört) fähig ist, treten ebenfalls auf.

In dem gegenwärtig vorausgesetzten Falle ruft also der direct absorbirte Strahl  $p$  nicht nur die sichtbare Schwingung  $r$ , sondern auch die unsichtbaren (ultrarothen)  $r_1, r_2, r_3 \dots$  hervor; und der indirect absorbirte Strahl  $2r_1$  weckt nicht nur die unsichtbare Schwingung  $r_1$ , sondern nebst den unsichtbaren Schwingungen  $r_2, r_3 \dots$  auch die sichtbare  $r$ .

Bei einem Körper von der vorausgesetzten Beschaffenheit erregt also jeder direct oder indirect absorbirte Strahl, nach Maassgabe seiner Absorptionsfähigkeit, das nämliche (durch die Hauptschwingung  $r$  oder die Hauptschwingungen  $r, r', r'' \dots$  charakterisirte) Fluorescenzspectrum.

Projicirt man daher ein Sonnenspectrum auf die Oberfläche eines solchen Körpers, so zeigt dasselbe überall, wo Absorption stattfindet, die nämliche Fluoreszenzfarbe, und jede Stelle, auf welche ein Maximum der Absorption trifft, ist durch ein entsprechendes Maximum der Fluorescenz ausgezeichnet.

1) Dieser Beweis soll in einer späteren Abhandlung durchgeführt werden.

21. Werfen wir nun einen Rückblick auf das bisher Erkannte, so erhalten wir ein vollständiges und bis ins einzelne getreues Bild des Leuchtprocesses, welchen ich in mehreren vorausgegangenen experimentellen Arbeiten<sup>1)</sup> als Fluorescenz erster Art bezeichnet habe. Die Körper, welchen dieselbe rein und unvermischt eigen ist, bilden eine erste Klasse der fluorescirenden Substanzen. Zu ihr gehören, soweit bis jetzt bekannt ist, folgende Körper:

	Beginn der Fluorescenz im Spectrum.	Spectrum des Fluorescenz- lichts.	Maximum des Fluorescenz- lichts.	Maximum der Ab- sorption.
1. Chlorophyll . . . .	28	26—40	30	32
2. Naphthalinroth . . .	41	27—60	48	56
3. Brasileïn mit Soda .	47	29—65	58	65
4. Purpurin mit Alaun .	47	26—68	55	65
5. Safflorcarmin . . .	48	32—69	58	70
6. Eosin . . . . .	50	28—77	65	76
7. Purpurin, ätherische Lösung . . . . .	55	30—75	65	74
8. Fluoresceïn . . . .	59	30—88	75	86
9. Uranglas . . . . .	75	35—86	68	85

Die Substanzen sind nach dem Beginn der Fluorescenz im projecirten Spectrum oder dem Beginn des Absorptionsgebiets, welcher in der zweiten Columnne angegeben ist, geordnet. Die dritte Columnne enthält die Grenzen des Spectrums des Fluorescenzlichts. In der vierten Columnne ist die hellste Stelle des Fluorescenzspectrum, in der fünften die dunkelste Stelle des kräftigsten Absorptionsstreifens angegeben. Sämmtliche Zahlen beziehen sich auf die Bunsen'sche Spectroskop-Scala.

Um die vollständige Uebereinstimmung der Ergebnisse der Erfahrung mit unserer Theorie zu erkennen, genügt

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 515. Wied. Ann. III. p. 113.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. III.

es, die Sätze, welche für die Körper dieser ersten Klasse empirisch gefunden wurden, der Reihe nach aufzuzählen, und dieselben nur hier und da, wenn es nöthig erscheint, mit Seitenblicken auf die Theorie zu begleiten.

1) Bei den Körpern der ersten Klasse ruft jeder absorbirte homogene Lichtstrahl das ganze (zusammengesetzte) Fluorescenzspectrum hervor.

Diejenigen homogenen Strahlen, welche in die dem Fluorescenzspectrum und dem Absorptionsgebiet gemeinschaftliche Strecke fallen, erregen sowohl die Strahlen des Fluorescenzlichts, welche eine kleinere oder gleich grosse, als auch diejenigen, welche eine grössere Schwingungszahl besitzen als der erregende Strahl.

2) Jeder dieser Körper ist durch einen sehr starken Absorptionsstreifen ausgezeichnet, welcher selbst bei sehr grosser Verdünnung, wenn die Absorption in den übrigen Theilen des Spectrums nicht mehr wahrnehmbar ist, noch sichtbar bleibt.

Nach der Theorie ist dieser Absorptionsstreifen als durch directe Absorption entstanden anzusehen und bildet in dem oben erläuterten Sinne die Umkehrung des Fluorescenzspectrums.

3) Die dunkelste Stelle dieses Absorptionsstreifens entspricht stets einer höheren Schwingungszahl als die hellste Stelle des Fluorescenzspectrums.

4) Ausser diesem Absorptionsstreifen findet noch eine schwächere Absorption statt, welche sich über den ganzen hinter ihm gelegenen brechbareren Theil des Spectrums bis ins Ultraviolett erstreckt.

Diese schwächere Absorption würde der Theorie zufolge als indirecte Absorption durch die nächsttiefer Octave zu betrachten sein.

5) Projicirt man das Sonnenspectrum auf die Oberfläche der Substanz, so erstreckt sich die Fluorescenz vom

Beginne der Absorption an über den brechbareren Theil des Spectrums bis ins Ultraviolett. In diesem „fluorescirenden“ Spectrum entspricht jedem Maximum der Absorption ein Maximum der Fluorescenz, welches um so intensiver ist, je energischer die zugehörige Absorption ist.

Das intensivste Maximum der Fluorescenz entspricht stets dem Absorptionsstreifen, welchen wir als durch directe Absorption hervorgebracht ansehen.

6) Das fluorescirende Spectrum der Körper erster Klasse ist überall gleichfarbig, abgesehen von jenen leichten Aenderungen der Nuance, welche durch die von der Substanz auf ihr eigenes, aus dem Inneren dringendes Fluorescenzlicht ausgeübte Absorption verursacht werden, und welche in der Abhandlung „über die Intensität des Fluorescenzlichts“<sup>1)</sup> eingehender besprochen wurden.

22. Die Fluorescenz erster Art kann nur bei solchen Körpern vorkommen, welche eine oder mehrere in den Bereich des sichtbaren Spectrums fallende Eigenschwingungen  $r, r', r'' \dots$  und infolge dessen in demselben Bereich einen oder mehrere durch directe Absorption entstandene Absorptionsstreifen  $p, p', p'' \dots$  besitzen. Sie ist ein durch absorbirtes Licht hervorgerufenes Selbstleuchten der Körpermolecüle mit den ihnen vermöge ihres inneren Baues und ihrer äusseren gegenseitigen Verkettung eigenthümlichen Farbentönen. Die Zusammensetzung des Fluorescenzlichts erster Art ist demnach nur von der Natur des fluorescirenden Körpers, nicht aber von der Schwingungszahl des erregenden Lichtes abhängig.

Nun wollen wir zeigen, dass es noch eine Fluorescenz zweiter Art gibt, deren Farbenmischung nicht allein von der Natur des fluorescirenden Körpers, sondern auch von der Schwingungszahl des erregenden

1) Pogg. Ann. CLX. p. 75.

Lichtes abhängig ist, und die nur durch indirecte Absorption hervorgerufen wird.

Wir betrachten nämlich das in dem Ausdrucke  $x_1$  (4) enthaltene Glied:

$$\frac{MNbe^{-kt}}{q(q-2r)} \cos((q-r)t - \alpha - \psi),$$

aus welchem oben die indirecte Absorption abgeleitet wurde, und nehmen an, dass dem Körperatom zwar keine dem sichtbaren Spectrum angehörige Schwingung, dagegen ausser der Schwingung  $r_1$ , welche in die nächsttiefere Octave des sichtbaren Spectrums fällt, eine noch tiefere Schwingung  $r_2$  eigenthümlich sei. Vermöge der Schwingung  $r_1$  wird der Lichtstrahl ( $2r_1$ ) nebst seinen beiderseitigen Nachbarstrahlen indirect absorbirt, wodurch aber nicht nur die Schwingung  $r_1$ , sondern, nach dem oben (20) angeführten Satze, auch die Schwingung  $r_2$ , und ausserdem, dem obigen Gliede entsprechend, noch die Schwingungen  $(q-r_1)$  und  $(q-r_2)$  wachgerufen werden. Die Schwingung  $(q-r_1)$  fällt, da ja  $q$  nahe an  $2r_1$  liegt, in die nächsttiefere Octave des sichtbaren Spectrums und bleibt daher unsichtbar; die Schwingung  $(q-r_2)$  dagegen kann in den Bereich des sichtbaren Spectrums fallen und als Fluorescenzlicht wahrgenommen werden. Dasselbe ist ebenso wenig als das Fluorescenzlicht erster Art homogen, sondern besteht wie dieses aus unzählig vielen einfachen pendelartigen Schwingungen, welche zu beiden Seiten der Hauptschwingung  $(q-r_2)$  nach auf- und abwärts mit abnehmender Lichtstärke sich stetig aneinanderreihen, und gibt daher, durch das Prisma zerlegt, ein continuirliches Spectrum. Es ergibt sich nämlich in ähnlicher Weise wie oben:

$$(12) \quad e^{-kt} \cos((q-r_2)t - \alpha - \psi) = \frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos((q-r_2+z)t - \alpha - \psi)}{k^2 + z^2} dz,$$

ein Ausdruck, welcher, in derselben Weise wie oben interpretirt, die vorstehende Behauptung rechtfertigt.



Da  $r_2$ , als das  $2\pi$ -fache der Schwingungszahl eines Atoms, jedenfalls eine sehr grosse Zahl ist, so wird die Hauptschwingung ( $q - r_2$ ) beträchtlich tiefer liegen als diejenige  $q$  des erregenden Strahls. Dem Integral (12) zufolge, welches die Ausbreitung der Schwingung ( $q - r_2$ ) zu einem continuirlichen Spectrum ausdrückt, erstreckt sich diese Ausbreitung zwar, mathematisch gesprochen, nach beiden Seiten hin ins Unendliche. Für grosse Werthe von  $z$  sind aber die Elemente des Integrals unmerklich gegenüber denjenigen, welche kleinen Werthen von  $z$  entsprechen, und jene werden daher gegen diese für die physische Wahrnehmung verschwinden, noch ehe  $z$  den grossen Werth  $r_2$  erreicht hat. Es ist demnach, soweit es sich um wahrnehmbare Schwingungen handelt, stets  $q - r_2 + z < q$ , d. h. die Schwingungszahlen des Fluorescenzlichts zweiter Art sind stets kleiner als die Schwingungszahl des erregenden homogenen Lichts.

Dieser nur für die Fluorescenz zweiter Art gültige Satz, welchen wir die „Stokes'sche Regel“ nennen, wurde früher, ehe die Fluorescenz erster Art entdeckt war, für ein allgemeines, alle Fluorescenzerscheinungen beherrschendes Gesetz gehalten.

Sind mehrere tiefergelegene Schwingungen  $r_2, r_3 \dots$  vorhanden, so können im Spectrum des Fluorescenzlichts zweiter Art mehrere Maxima der Lichtstärke auftreten, welche jedoch mit den Absorptionsverhältnissen, die ja von ganz anderen Schwingungen  $r_1, r'_1 \dots$  abhängen, in keiner Beziehung stehen.

23. Diejenigen Körper, welche die Fluorescenz zweiter Art rein und unvermischt darbieten, bilden eine zweite Klasse fluorescirender Substanzen; zu ihr gehört die Mehrzahl der bis jetzt untersuchten fluorescirenden Stoffe, und eben darum erscheint es angemessen, den obigen für diese Klasse charakteristischen Satz als „Regel“ zu bezeichnen. Die bekanntesten, hierher gehörigen Körper finden sich in der bereits citirten Abhandlung<sup>1)</sup> aufgezählt.

1) Wied. Ann. III. p. 113.

Dass auch hier die Forderungen der Theorie mit der Erfahrung im Einklange stehen, wird am besten erkannt, wenn wir die für die Körper zweiter Klasse empirisch gefundenen Sätze anführen und, wo es nöthig erscheint, einen Hinweis auf die Theorie hinzufügen.

1) Das Fluorescenzlicht zweiter Art ist stets von geringerer Brechbarkeit als das erregende homogene Licht. Lässt man daher das erregende homogene Licht von höherer zu niedrigerer Brechbarkeit übergehen, so wird auch das Fluorescenzspectrum nach der weniger brechbaren Seite zurückgeschoben.

Demgemäss ändert sich bei diesem Uebergange auch der Farbenton des mit blossen Auge wahrgenommenen Fluorescenzlichts: die Fluorescenzfarbe ist von der Schwingungszahl des erregenden Lichts abhängig.

Diese Abhängigkeit gibt sich namentlich auch dadurch zu erkennen, dass bei Erregung mit violettem und blauem Licht die brechbareren Theile des Fluorescenzspectrums verhältnissmässig stärker hervortreten als bei Erregung mit weissem Licht.

2) Zur zweiten Klasse gehören alle fluorescierende Substanzen, die nur eine einseitige Absorption des brechbareren Endes des Spectrums zeigen.

Sind Absorptionsstreifen vorhanden, so erscheinen dieselben als breite verwaschene Bänder, sogenannte Schatten, welche bei wachsender Verdünnung sehr bald verschwinden, noch ehe die Absorption des Violett aufhört, wahrnehmbar sind.

So starke Absorptionsstreifen wie bei den Körpern der ersten Klasse kommen bei den Körpern der zweiten Klasse nicht vor. Diese erscheinen im durchgehenden Lichte gewöhnlich gelb, braun oder farblos, letzteres nämlich dann, wenn nur das äusserste Violett und das Ultraviolett der Absorption unterliegen, während jene lebhaft gefärbt und stark tingirend sind.

Die Absorption der Körper der zweiten Klasse ist demnach entschieden anders geartet als diejenige der Körper erster Klasse. Dieses Verhalten stimmt augenscheinlich zu der Forderung der Theorie, dass die Fluorescenz zweiter Art nur durch indirecte Absorption hervorgerufen werde.

3) Auch hier entspricht im fluorescirenden Spectrum jedem Maximum der Absorption ein Maximum der Fluorescenz.

4) Das fluorescirende Spectrum der Körper zweiter Klasse ist ungleichfarbig mit allmählicher Aenderung des Farbentons; geht man nämlich im fluorescirenden Spectrum vom Beginne desselben gegen das brechbarere Ende hin, so wird das Fluorescenzlicht reicher an brechbareren Strahlen.

24. Die beiden Arten von Fluorescenz, welche wir bis jetzt kennen lernten, sind, so ähnlich sie dem Beobachter auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, dennoch ihrem Wesen nach von einander sehr verschieden. Nimmt man die Analogie der Akustik zu Hülfe, so kann man, wie ich dies schon früher<sup>1)</sup> vorgeschlagen habe, die erste Art als „Fluorescenz durch Resonanz“, die zweite Art als „Fluorescenz durch Differenztöne“ (Combinationstöne) bezeichnen. Bei jener werden durch directe und indirecte Absorption die unmittelbar vernehmbaren Eigentöne des Körpers geweckt, deren Schwingungszahlen derjenigen der direct absorbirten Welle nahe liegen; bei dieser werden durch indirecte Absorption tiefer liegende, für sich nicht vernehmbare Schwingungen hervorgerufen, welche mit denjenigen der absorbirten Welle combinirt vernehmbare Differenztöne liefern.

25. Es kann ferner noch der Fall eintreten, dass das Körperatom 1) einer oder mehrerer Schwingungen, die in das sichtbare Spectrum fallen, 2) einer oder mehrerer der nächsttieferen Octave angehöriger Schwingungen,

---

1) Pogg. Ann. CXLIII. p. 45.

und 3) einer oder mehrerer noch tiefer gelegener Schwingungen fähig ist. Das Fluorescenzspectrum eines so beschaffenen Körpers muss aus zwei Theilen bestehen, von denen der eine die Fluorescenz erster Art besitzt und demnach der Stokes'schen Regel nicht gehorcht, während der andere mit Fluorescenz zweiter Art begabte der Stokes'schen Regel unterworfen ist. Die Substanzen, welchen diese „zusammengesetzte Fluorescenz“ eigen ist, bilden eine dritte Klasse der fluorescirenden Körper, zu welcher, soweit bis jetzt bekannt, die folgenden Körper gehören:

	Beginn der Fluorescenz im Spectrum.	Spectrum des Fluorescenz- lichts.	Maximum des Fluorescenz- lichts.	Maximum der Absorption.
1. Chamaeleingrün	28	28—42; 49—165	37	39
2. Chamaeleinblau	35	23—45; <b>45—60</b> ; 60—150	54	58
3. Orseille . . .	38	<b>30—54</b> ; 54—83	44	52
4. Chamaeleinroth	40	<b>30—58</b> ; 63—120	54	57
5. Lacmus . . .	44	<b>32—55</b> ; 55—79	47	50
6. Fluoramin . .	46	<b>30—64</b> ; 64—110	56	60

Die fettgedruckten Zahlen geben die Grenzen desjenigen Theils des Fluorescenzspectrums an, welcher der Stokes'schen Regel nicht gehorcht.

Auch hinsichtlich der Körper der dritten Klasse stimmen die Thatfachen mit den Forderungen der Theorie vollständig überein. Namentlich bemerken wir:

1) Alle Körper der dritten Klasse besitzen, wie diejenigen der ersten Klasse, einen sehr starken Absorptionsstreifen, und sind daher wie diese stets lebhaft gefärbt.

Dieser Absorptionsstreif ist der Theorie zufolge als durch directe Absorption entstanden zu betrachten und gehört als Umkehrung zu dem nach erster Art fluorescirenden Theil des Fluorescenzspectrums.

2) Das fluorescirende Spectrum, in welchem ebenfalls jedem Maximum der Absorption ein Maximum der Fluorescenz entspricht, besteht aus zwei Theilen, aus einem in seiner ganzen Ausdehnung gleichfarbigen und aus einem anders gefärbten mit allmählicher Farbenänderung. An der Grenze beider Theile findet gewöhnlich ein nahezu plötzlicher Farbenwechsel statt.

Ueberhaupt verhalten sich die Körper der dritten Klasse wie Mischungen aus einer Substanz erster und einer solchen zweiter Klasse. Man kann auch in der That Erscheinungen dieser Art nach Belieben hervorrufen, wenn man zwei solche Substanzen, welche nicht chemisch auf einander wirken, mit einander mischt.

Die Orseille- und Lackmusauszüge sind sicherlich, das Fluoranilin wahrscheinlich, die Chamaeleinfarbstoffe möglicherweise solche Mischungen aus zwei verschiedenen fluorescirenden Stoffen. Aber auch wenn für alle diese Körper nachgewiesen wäre, dass sie Mischungen sind und sonach vom Standpunkte der Erfahrung aus die dritte Klasse entbehrlich würde, so müsste dieselbe vom Standpunkte der Theorie aus dennoch offen gehalten werden, da theoretisch die Möglichkeit bestehen bliebe, dass ein chemisch einheitliches Molecül von der oben vorausgesetzten Beschaffenheit beide Arten von Fluorescenz zugleich besäße.

26. Wir kommen nun zur Betrachtung des Gliedes:

$$M \sin (qt - \alpha)$$

der Gleichung (3). Dasselbe stellt eine mit der einfallenden Welle isochrone pendelartige Schwingung dar und zeigt uns, dass das Körperatom auch noch homogenes mit dem einfallenden homogenen Lichte gleichfarbiges Licht ausstrahlt, dessen Intensität der Absorptionsgrösse proportional ist.

Da dieses Glied den Factor  $e^{-kt}$  nicht enthält und demnach das entsprechende Licht nicht zu einem conti-

nirlichen Spectrum ausgebreitet und dadurch geschwächt wird, so kann dieses Licht, selbst wenn die erregenden Strahlen nur schwach absorbirt werden, noch wahrgenommen werden. In der That hat Lallemand<sup>1)</sup> diese von ihm sogenannte „isochromatische Fluorescenz“ bei allen von ihm untersuchten Körpern, mit Ausnahme des Steinsalzes und des Bergkrystalls, nachgewiesen. Da das isochromatische Fluorescenzlicht bei Erregung mit homogenem Licht selbst homogen ist und daher im Spectroskop eine schmale Linie gibt, so kann es bei Beobachtung der gewöhnlichen (eigentlichen) Fluorescenz, wenn dieselbe durch homogenes Licht hervorgerufen wird, nicht störend wirken. Bei Erregung mit weissem Sonnenlicht dagegen liefert das isochromatische Fluorescenzlicht ein continuirliches Spectrum mit den Fraunhofer'schen Linien.

27. Ausser dem bereits besprochenen Gliede, welches  $(q - 2r)$  im Nenner enthält, umfasst der Ausdruck  $x_1$  (Gl. 4) noch mehrere Glieder, welche jetzt noch kurz zu betrachten sind.

Das Glied:

$$\frac{M^2 b \sin 2\beta}{8kq} \cos(2qt - 2\alpha - 2\beta)$$

stellt eine homogene Schwingung dar, welche eine Octave höher liegt als diejenige der einfallenden Welle, und daher, wenn diese dem sichtbaren Spectrum angehört, in das ultraviolette Gebiet fällt.

Das Glied:

$$- \frac{N^2 b \sin 2\gamma}{8kr} e^{-2kt} \cos(2rt + 2\psi - 2\gamma)$$

gehört als Octave des Grundtons zur Eigenbewegung des Atoms, welche auch ohne Anregung durch einen periodischen Impuls auftritt; diese Schwingung kann in den Bereich des sichtbaren Spectrums fallen, wenn der Grundton  $r$  dessen nächsttieferer Octave angehört. Bedenkt man jedoch, dass der Factor  $\sin 2\gamma$ , wie ein Blick auf den

1) „De l'illumination des corps transparents et opaques.“ J. d. Phys. V. p. 329. Beibl. I. p. 129.

Ausdruck für  $\operatorname{tg} 2\gamma$  (5) zeigt, für grosse Schwingungszahlen, wie sie hier allein in Betracht kommen, stets sehr klein bleibt, so wird man auch in diesem Falle nicht erwarten dürfen, eine entsprechende Lichterscheinung wahrzunehmen.

Das Glied:

$$-\frac{MNb}{q(q+2r)} e^{-kt} \cos((q+r)t - \alpha + \psi)$$

endlich stellt den Summationston aus der Schwingung der anregenden Welle und dem Eigenton des Atoms dar, welcher, wenn jene dem sichtbaren Spectrum angehört, für kleine Werthe von  $r$  ebenfalls in diesen Bereich fallen könnte. Gegenüber dem Gliede jedoch, welches dem Differenzton entspricht und  $(q-2r)$  im Nenner enthält, kann dieses sowohl wie die beiden vorigen Glieder als verschwindend angesehen werden.

28. Jeder fluorescirende Körper ist nothwendig auch ein absorbirender. Dieser Satz lässt sich nicht umkehren, wenn wir unter Fluorescenz in der bisher üblichen Weise eine sichtbare und nichtisochromatische Strahlung verstehen. Ein absorbirender Körper wird nämlich keine Fluorescenz in diesem Sinne zeigen, 1) bei directer Absorption, wenn das Fluorescenzspectrum in das ultraroth Gebiet fällt, und 2) bei indirecter Absorption, wenn keine Schwingungen vorhanden sind, welche tief genug wären, um mit den erregenden Strahlen sichtbare Differenztöne zu geben. In beiden Fällen ruft nämlich das absorbirte Licht nur eine unsichtbare ultraroth Strahlung hervor, welche allerdings mit der Fluorescenz ihrem Wesen nach identisch ist.

Die sogenannte „isochromatische Fluorescenz“ freilich kommt, wie bereits bemerkt, allen absorbirenden Körpern ohne Ausnahme zu.

Erlangen, im October 1877.

---

Berichtigung. In der Abhandlung „über Fluorescenz“ lies p. 122 Zeile 8 v. o. „anomale statt normale Dispersion.“

---



VIII. *Zur Theorie der longitudinal-elliptischen Schwingungen im incompressibeln Aether; von E. Ketteler.*

(Fortsetzung von p. 113.)

IV. Die innere Spiegelung und Brechung.

Eine durch die Vorderfläche eines absorbirenden Mittels eingetretene Welle falle im Inneren desselben unter irgendwelchem Einfallswinkel auf eine irgendwie gelegene zweite Fläche und werde an derselben zum Theil gespiegelt und gebrochen. Da die Lage der ersten Fläche dem einfallenden Lichte insofern als bleibendes Merkmal aufgedrückt bleibt, als parallel ihr die Amplituden gleich sind, so werden die Vorgänge wieder verwickelt. Der allgemeinste Fall wäre der, wenn man den Schwingungscomponenten die Form gäbe:

$$A e^{\frac{2\pi}{\lambda} q (wz + vy + ux)} \cos \frac{2\pi}{T} \left( t + \frac{zp + x \sin e}{v} - \psi \right),$$

so dass folglich nicht blos in der Einfallsebene, sondern auch in der auf ihr senkrechten Ebene und zwar sowohl bezüglich der refractiven als der absorptiven Richtung jede Symmetrie fehlte.

Wir werden uns der Einfachheit wegen, zumal da zur Zeit wenigstens der allgemeineren Behandlung ein praktisches Interesse abgeht, von vornherein auf den Fall beschränken, dass die Einfallsebene das Mittel in gleiche Hälften zerschneidet, werden also in vorstehendem Ausdruck  $v=0$  setzen und überdies nur isotrope Mittel in Betracht ziehen. Wenn dann zwar die obigen Elasticitätsgleichungen (1) und (2) nach wie vor in Geltung bleiben, so werden wir doch andererseits genöthigt, unser Princip der Gleichheit der Kraft senkrecht zur Trennungsfläche und nicht minder das anscheinend so correcte Continuitätsprincip selbst für den I. Hauptfall

als mit den Consequenzen jener in Widerspruch stehend, folglich als zu enge aufzugeben.

Ich gebe zuerst die ganze Entwicklung und werde dann die erhaltenen Formeln auf den Specialfall einer planparallelen Platte und auf den normal in das Innere eingetretener Strahlen in Anwendung bringen. Das dabei benutzte Coordinatensystem habe eine solche Lage, dass wieder die *Y*-Axe auf der Einfallsebene senkrecht steht und die *Z*-Axe mit dem Lothe zusammenfällt. Nur bleibe vorläufig die positive Richtung dieser letzten unbestimmt.

A. Für Schwingungen, die der Einfallsebene parallel sind, hat man die vermöge unserer Voraussetzung der Incompressibilität des Aethers mit einander identischen Bedingungen:

$$\left(\frac{dz}{dz}\right)_1 = \left(\frac{dz}{dz}\right)_2, \quad \left(\frac{d\xi}{dx}\right)_1 = \left(\frac{d\xi}{dx}\right)_2.$$

In dieselben führen wir nunmehr wegen der allseitigen elliptischen Schwingungen die Ausdrücke ein:

$$\zeta = \mathfrak{A}_z e^{\frac{2\pi}{\lambda} q(wz + ux)} \cos \left[ \frac{2\pi}{T} \left( t + \frac{zp + x \sin e}{v} \right) - \psi_z \right]$$

$$\xi = \mathfrak{A}_x e^{\frac{2\pi}{\lambda} q(wz + ux)} \cos \left[ \frac{2\pi}{T} \left( t + \frac{zp + x \sin e}{v} \right) - \psi_x \right]$$

und fügen wie früher zu  $\psi_z^R$  und  $\psi_x^R$  noch  $\pi$ . So erhält man:

$$\begin{aligned} & \mathfrak{E} e^{\frac{2\pi}{\lambda} q \delta} [p \sin(\varphi - \psi_z) - q w \cos(\varphi - \psi_z)] \\ & + \mathfrak{R}_z e^{\frac{2\pi}{\lambda} q_R \delta_R} [p_R \sin(\varphi - \psi_z^R) - q_R w_R \cos(\varphi - \psi_z^R)] \\ & = D_z e^{\frac{2\pi}{\lambda} q_D \delta_D} [p_D \sin(\varphi - \psi^D) - q_D w_D \cos(\varphi - \psi^D)], \\ & \mathfrak{E} e^{\frac{2\pi}{\lambda} q \delta} [\sin e \sin(\varphi - \psi_x) - q u \cos(\varphi - \psi_x)] \\ & + \mathfrak{R}_x e^{\frac{2\pi}{\lambda} q_R \delta_R} [\sin e \sin(\varphi - \psi_x^R) - q_R u_R \cos(\varphi - \psi_x^R)] \\ & = D_x e^{\frac{2\pi}{\lambda} q_D \delta_D} [\sin e \sin(\varphi - \psi^D) - q_D u_D \cos(\varphi - \psi^D)], \end{aligned}$$

worin nach dem bisherigen Verfahren nur noch in den Exponentialgrößen  $z = 0$  oder auch  $z = z'$  zu setzen wäre. Beide Gleichungen verlangten dann zuvörderst bezüglich des Restes derselben die Beziehung:

$$qu = q_R u_R = q_D u_D.$$

Wäre also das zweite Mittel der Weltäther, für den  $q_D = 0$ , und wäre nicht auch zugleich:  $u = u_R = 0$ , so wäre hiernach der Lichtübergang, wofern überhaupt noch möglich, an eine gänzlich verschiedene Behandlung gebunden. Gibt man das aber nicht zu, so bleibt nichts übrig, als die Grenzgleichungen nunmehr von den beiden simultanen Bedingungen:

$$z = z', \quad x = x',$$

die sich zusammenfassen in:

$$(46) \quad \delta = wz + ux = \delta',$$

abhängig zu machen. In der That ist ja bei der Allgemeinheit der gemachten Voraussetzungen jedes einzelne elastische Aetherparallelepipedum der Grenzfläche in je verschiedenem Zustande.

Verzichten wir denn hiermit auf die Aufrechterhaltung der obenstehenden Beziehung, so haben wir andererseits wegen des in Wirksamkeit verbleibenden Huyghens'schen Principis:

$$(47) \quad p_R = -p,$$

und sofern die Extinction auf der reflectirten Welle sich mit Zunahme des Abstandes vom Coordinatenanfangspunkte entgegengesetzt verhält wie auf der einfallenden:

$$(47b) \quad q_R w_R = -qw, \quad q_R u_R = qu.$$

Aus beiden folgt:

$$\frac{u_R}{w_R} = -\frac{u}{w}, \quad q_R = \pm \sqrt{q^2}^1).$$

Damit nun beide Grenzgleichungen identisch werden,

1) Bezüglich des gleichzeitigen Verhaltens der Körpertheilchen auf der reflectirten und durchgehenden Welle vgl. unten unter VI.

hat man beispielsweise für die einfallende Welle die neue Bedingung:

$$\begin{aligned} & \sin r [p \sin (\varphi - \psi_s) - q w \cos (\varphi - \psi_s)] \\ &= \cos r [\sin e \sin (\varphi - \psi_s) - q u \cos (\varphi - \psi_s)]. \end{aligned}$$

Aus derselben lässt sich  $\varphi$  eliminiren, und man erhält erstens:

$$(48) \quad \begin{aligned} \operatorname{tg} r &= \sqrt{\frac{\sin^2 e + q^2 u^2}{p^2 + q^2 w^2}}, \\ \sin r &= \sqrt{\frac{\sin^2 e + q^2 u^2}{r^2 + q^2}}, \quad \cos r = \sqrt{\frac{p^2 + q^2 w^2}{r^2 + q^2}}, \end{aligned}$$

sowie bei Einführung der durch folgende Ausdrücke definierten Coëfficienten  $\beta'$  und  $\gamma'$ :

$$(49) \quad \begin{aligned} \sin \beta' &= \frac{q w}{\sqrt{p^2 + q^2 w^2}}, & \cos \beta' &= \frac{p}{\sqrt{p^2 + q^2 w^2}}, \\ \sin \gamma' &= \frac{q u}{\sqrt{\sin^2 e + q^2 u^2}}, & \cos \gamma' &= \frac{\sin e}{\sqrt{\sin^2 e + q^2 u^2}} \end{aligned}$$

zweitens die Gleichheit:  $\operatorname{tg} (\psi_s + \beta') = \operatorname{tg} (\psi_s + \gamma')$ , also auch:

$$(50) \quad \psi_s + \beta' = \psi_s + \gamma'.$$

Behandelt man ebenso auch die übrigen Glieder der obigen Uebergangsbedingungen und denkt sich im Folgenden der Einfachheit wegen als zweites Mittel den Weltäther, so ziehen sich dieselben auf die eine kürzere Form zusammen:

$$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{\sin^2 e + q^2 u^2}}{\sin e \cos e} \sqrt{\frac{p^2 + q^2 w^2}{r^2 + q^2}} [\mathfrak{E} \sin (\varphi - \psi_s - \beta') + \Re \sin (\varphi - \psi_s^R - \beta')] \\ &= \mathfrak{D} \sin (\varphi - \psi^D). \end{aligned}$$

Was ferner das Princip der Gleichheit der Drehungscomponenten betrifft, so ist dessen Ausdruck:

$$\left( \frac{dz}{dx} + \frac{d\xi}{dz} \right)_1 = \left( \frac{dz}{dx} + \frac{d\xi}{dz} \right)_2 \quad \} \delta = \delta'.$$

Diese Winkelverschiebung ist beispielsweise für das einfallende Licht:

$$\begin{aligned}
& - \frac{2\pi}{\lambda} \{ \mathfrak{E}_x [\sin e \sin(\varphi - \psi_x) - qu \cos(\varphi - \psi_x)] \\
& \quad + \mathfrak{E}_x [p \sin(\varphi - \psi_x) - qw \cos(\varphi - \psi_x)] \} \\
& = - \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\mathfrak{E}}{\sqrt{v^2 + q^2}} \{ \sqrt{\sin^2 e + q^2 u^2} [\sin e \sin(\varphi - \psi_x) - qu \cos(\varphi - \psi_x)] \\
& \quad + \sqrt{p^2 + q^2 w^2} [p \sin((\varphi - \psi_x) - (\beta' - \gamma')) - qw \cos((\varphi - \psi_x) - (\beta' - \gamma'))] \},
\end{aligned}$$

sofern darin wieder von den Gleichungen (48), (49) und (50) Gebrauch gemacht wird. Durch weitere Entwicklung lässt sich ihr schliesslich die Gestalt geben:

$$- \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\mathfrak{E}}{\sqrt{v^2 + q^2}} \alpha \sin(\varphi - \psi_x - 2\varepsilon'),$$

und darin bedeutet:

$$\begin{aligned}
(51) \quad \alpha \cos 2\varepsilon' &= (\sin^2 e + q^2 u^2) \cos \gamma' + (p^2 + q^2 w^2) \cos(2\beta' - \gamma') \\
\alpha \sin 2\varepsilon' &= (\sin^2 e + q^2 u^2) \sin \gamma' + (p^2 + q^2 w^2) \sin(2\beta' - \gamma').
\end{aligned}$$

Beachtet man jetzt, dass für die reflectirte Welle die vorstehenden Beziehungen die nämlichen bleiben, dass also  $\alpha_R = \alpha$ ,  $\varepsilon'_R = \varepsilon'$ , so erlangt die zweite nöthige Grenzgleichung die Form:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{(v^2 + q^2)^2 - 4v^2 q^2 \sin^2(r - r')}} \{ \mathfrak{E} \sin(\varphi - \psi_x - 2\varepsilon') - \mathfrak{R} \sin(\varphi - \psi_x^R - 2\varepsilon') \} \\
= \mathfrak{D} \sin(q - \psi^D).
\end{aligned}$$

Werden nämlich die Ausdrücke (51) quadriert und addirt, so erhält man:

$$\begin{aligned}
\alpha^2 &= (\sin^2 e + q^2 u^2)^2 + (p^2 + q^2 w^2)^2 + 2(\sin^2 e + q^2 u^2)(p^2 + q^2 w^2) \cos 2(\beta' - \gamma') \\
&= (\sin^2 e + q^2 u^2 + p^2 + q^2 w^2)^2 - 4(\sin^2 e + q^2 u^2)(p^2 + q^2 w^2) \sin^2(\beta' - \gamma') \\
&= (v^2 + q^2)^2 - 4(qw \sin e - pqu)^2.
\end{aligned}$$

Und wenn man schliesslich setzt:  $w = \cos r'$ ,  $u = \sin r'$ , und analog auch aus dem Ausdruck für  $\tan 2\varepsilon'$  den Winkel  $(2\beta' - \gamma')$  eliminirt:

$$\begin{aligned}
(52) \quad \alpha &= \sqrt{(v^2 + q^2)^2 - 4v^2 q^2 \sin^2(r - r')} \\
\tan 2\varepsilon' &= \frac{[(\sin^2 e + q^2 u^2) - (p^2 - q^2 w^2)] qu + 2pqw \sin e}{[(\sin^2 e + q^2 u^2) + (p^2 - q^2 w^2)] \sin e + 2pq^2 u w}
\end{aligned}$$

Sonach sind die beiden Grenzgleichungen, wenn man darin die Anomalien auf die einfallende Welle bezieht und abkürzungsweise  $\varphi - \psi_z = \varphi'$  schreibt:

$$(53) \quad \frac{\sqrt{\sin^2 e + q^2 u^2}}{\sin e \cos e} \frac{\sqrt{p^2 + q^2 w^2}}{\sqrt{v^2 + q^2}} [\mathfrak{E} \sin(\varphi' - \beta') + \Re \sin(\varphi' - \chi_R - \beta')] = \mathfrak{D} \sin(\varphi' - \chi_{D_s}),$$

$$\frac{\sqrt{(v^2 + q^2)^2 - 4q^2 \sin^2(r-r')}}{\sqrt{v^2 + q^2}} [\mathfrak{E} \sin(\varphi' - 2\varepsilon') - \Re \sin(\varphi' - \chi_R - 2\varepsilon')] = \mathfrak{D} \sin(\varphi' - \chi_{D_s}).$$

B. Stehen die Schwingungen senkrecht auf der Einfallsebene, so hat man die Uebergangsbedingungen:

$$\left( \frac{d\eta}{dx} \right)_1 = \left( \frac{d\eta}{dx} \right)_2, \quad \left( \frac{d\eta}{dz} \right)_1 = \left( \frac{d\eta}{dz} \right)_2 \quad \left. \vphantom{\left( \frac{d\eta}{dz} \right)_1} \right\} \delta = \delta'$$

und für die Schwingungen Ausdrücke von der Form:

$$\eta = \Re e^{\frac{2\pi}{\lambda}(qwx + uz)} \cos \left[ \frac{2\pi}{T} \left( t + \frac{zp + x \sin e}{v} \right) - \psi_y \right].$$

Führt man dieselben ein und setzt:  $\varphi - \psi_y = \varphi'$ , so kommt:

$$\mathfrak{E} [\sin e \sin \varphi' - qu \cos \varphi'] + \Re [\sin e \sin(\varphi' - \chi_R) - qu \cos(\varphi' - \chi_R)] = \mathfrak{D} \sin e \sin(\varphi' - \chi_D),$$

$$\mathfrak{E} [p \sin \varphi' - qw \cos \varphi'] - \Re [p \sin(\varphi' - \chi_R) - qw \cos(\varphi' - \chi_R)] = \mathfrak{D} \cos e \sin(\varphi' - \chi_D),$$

oder kürzer:

$$(54) \quad \frac{\sqrt{\sin^2 e + q^2 u^2}}{\sin e} [\mathfrak{E} \sin(\varphi' - \gamma') + \Re \sin(\varphi' - \chi_R - \gamma')] = \mathfrak{D} \sin(\varphi' - \chi_D),$$

$$\frac{\sqrt{p^2 + q^2 w^2}}{\cos e} [\mathfrak{E} \sin(\varphi' - \beta') - \Re \sin(\varphi' - \chi_R - \beta')] = \mathfrak{D} \sin(\varphi' - \chi_D).$$

Dabei ist bemerkenswerth, dass die je erste dieser Gleichungen, so lange  $\gamma'$  von Null verschieden ist, den Charakter einer reinen Continuitäts-gleichung verloren hat.

Wir wollen hiermit unsere allgemeine Entwicklung

abbrechen und die erhaltenen Grenzgleichungen unmittelbar auf die beiden wichtigsten darin enthaltenen Specialfälle anwenden.

1) Das betrachtete Mittel sei eine planparallele Platte, durch deren Vorderfläche das Licht eingetreten sei. Sofern dann die Normale der Extinction mit der Richtung des Lothes in Coincidenz verbleibt, hat man:

$$u = 0, \quad w = 1.$$

A. Für Schwingungen parallel zur Einfallsebene wird:

$$\alpha = a^2 + b^2, \quad \operatorname{tg} 2\varepsilon' = \operatorname{tg} 2\varepsilon = \frac{2ab}{a^2 - b^2}, \quad \beta' = \varepsilon + u, \quad \gamma' = 0,$$

und da auch das in Gl. (53) vorkommende  $\varphi'$  mit dem in Gl. (20b) stehenden  $(\varphi - \chi_z)$  identisch ist, so erkennt man die Gleichheit des bezüglichen ersten und letzten Gliedes derselben. Wir führen auch in Gl. (53) in Uebereinstimmung mit Beziehung (26) die Hülfsgrößen  $E_0$  und  $R_0$  ein, setzen also:

$$\frac{\mathfrak{E}}{\sqrt{v^2 + q^2}} = \frac{E_0}{\sqrt{a^2 + b^2}}, \quad \frac{\Re}{\sqrt{v^2 + q^2}} = \frac{R_0}{\sqrt{a^2 + b^2}}$$

und schreiben zugleich:

$$\varphi' = \varphi + \varepsilon, \quad \chi_z^D - \varepsilon = X^i.$$

Alsdann erhalten unsere Grenzbedingungen die an Gl. (20) sich anschliessende Form:

$$E_0[a \sin \varphi - b \cos \varphi] - R_0[a \sin(\varphi - \chi_R) - b \cos(\varphi - \chi_R)] = \mathfrak{D} \sin(\varphi - X^i),$$

$$E_0[c \sin \varphi - d \cos \varphi] + R_0[c \sin(\varphi - \chi_R) - d \cos(\varphi - \chi_R)] = \mathfrak{D} \cos \varepsilon \sin(\varphi - X^i),$$

oder nach Eliminirung der Phase  $\varphi$ , wenn man zugleich die complexen Werthe:

$$R = R_0 (\cos \chi_R + \sqrt{-1} \sin \chi_R),$$

$$D = \mathfrak{D} (\cos X^i + \sqrt{-1} \sin X^i)$$

einführt:

$$(55) \quad (E_0 - R) (a + b \sqrt{-1}) = D,$$

$$(E_0 + R) \frac{p + q \sqrt{-1}}{a + b \sqrt{-1}} = D \cos \varepsilon.$$



Aus diesen Gleichungen, die ganz den von Cauchy und Eisenlohr für die Vorderfläche aufgestellten entsprechen, leitet sich dann ab<sup>1)</sup>:

$$R = - \frac{p - (a^2 - b^2) \cos e + \sqrt{-1} (q - 2ab \cos e)}{p + (a^2 - b^2) \cos e + \sqrt{-1} (q + 2ab \cos e)} E_0,$$

$$D = \frac{2[(ap - bq) + \sqrt{-1} (bp + aq)]}{p + (a^2 - b^2) \cos e + \sqrt{-1} (q + 2ab \cos e)} E_0.$$

Daraus folgt bezüglich der reflectirten Welle, wenn zugleich  $R_0$ ,  $E_0$  durch die ihnen proportionalen Werthe  $\Re$ ,  $\mathfrak{E}$  ersetzt und die Vorgänge im Innern (an der Hinterfläche) durch ein angehängtes  $i$  von den äusseren (an der Vorderfläche) unterschieden werden:

$$(56) \quad \frac{\Re_i^2}{\mathfrak{E}_i^2} = \frac{\Re^2}{\mathfrak{E}^2}, \quad \left( \frac{J_R}{J_E} \right)_i = \frac{J_R}{J_E},$$

d. h. die Aetherenergie der reflectirten Welle steht zu der der einfallenden bei innerer und äusserer Reflexion im gleichen Verhältniss.

Sowie für die Phase:

$$\text{tg } \chi_R^i = \text{tg } \chi_R,$$

oder da:

$$\psi_z^R = \psi_z^R + \beta', \quad \psi_z^E = \psi_z^E + \beta',$$

so hat man:

$$(57) \quad \psi_z^R - \psi_z^E = \psi_z^R - \psi_z^E = \chi_R^i = \chi_R,$$

so dass die beiderlei Componenten der reflectirten Welle an Vorder- und Hinterfläche eine identische und auch unter sich gleiche Verzögerung erleiden.

Was ebenso die durchgehende Welle betrifft, so findet sich für deren Energie:

$$(58) \quad J_D = \mathfrak{D}^2 = \frac{p^2 + q^2}{\nu^2 + q^2} \frac{4(a^2 + b^2)^2}{p^2 + q^2 + 2p \cos e (\nu^2 + q^2) + (a^2 + b^2)^2 \cos^2 e} \mathfrak{E}^2.$$

Stellen wir ferner die Werthe  $X^i$ ,  $X$  für Hinter- und Vorderfläche zusammen, so ergab sich:

1) Vgl. Wied. Ann. I. p. 238 u. 239.

$$X^i = (\chi_z^D)^i - \varepsilon,$$

$$X = \chi_z^D + \varepsilon,$$

so dass:  $X + X^i = \chi_z^D + (\chi_z^D)^i$  wird. Um aber von der Phase der auf die Vorderfläche einfallenden Welle zur Phase der aus der Hinterfläche austretenden zu gelangen, kann man ebenso gut um die  $\chi_x$  wie um die  $\chi_z$  fortschreiten.

Man wird also allgemeiner haben:

$$(59) \quad \psi_D = X + X^i = \chi_z^D + (\chi_z^D)^i = \chi_x^D + (\chi_x^D)^i.$$

Und da schliesslich:

$$\chi_z^D + \beta' = \chi_x^D,$$

so wird auch sein:

$$(\chi_z^D)^i - \beta' = (\chi_x^D)^i.$$

Hiernach lassen sich die Werthe  $(\chi_z^D)^i$ ,  $(\chi_x^D)^i$  mittelst des Werthes  $X^i$  berechnen. Man erhält in  $\varepsilon$  und  $u$ :

$$(60) \quad \begin{aligned} \operatorname{tg} X^i &= \frac{\cos e (a^2 + b^2) \sin u + \sqrt{p^2 + q^2} \sin \varepsilon}{\cos e (a^2 + b^2) \cos u + \sqrt{p^2 + q^2} \cos \varepsilon}, \\ \operatorname{tg} \chi_z^i &= \frac{\cos e (a^2 + b^2) \sin (\varepsilon + u) + \sqrt{p^2 + q^2} \sin 2\varepsilon}{\cos e (a^2 + b^2) \cos (\varepsilon + u) + \sqrt{p^2 + q^2} \cos 2\varepsilon}, \\ \operatorname{tg} \chi_x^i &= \frac{\sqrt{p^2 + q^2} \sin (\varepsilon - u)}{\cos e (a^2 + b^2) + \sqrt{p^2 + q^2} \cos (\varepsilon - u)}. \end{aligned}$$

Vergleicht man diese Ausdrücke für die Phasenverschiebungen an der Hinterfläche mit den Ausdrücken (31) für die an der Vorderfläche, so sind dieselben der Form nach gleich; sie haben aber entgegengesetztes Vorzeichen, und in ihnen haben  $\sqrt{p^2 + q^2}$  und  $\cos e (a^2 + b^2)$  die Stellen gewechselt.

B. Stehen die Schwingungen senkrecht auf der Einfallsebene, so lassen sich die Grenzgleichungen (54), sofern auch in ihnen  $\gamma' = 0$ ,  $\beta' = \varepsilon + u$  ist, auf die complexe Form bringen:

$$(61) \quad \begin{aligned} \mathfrak{E} + R &= D, \\ (\mathfrak{E} - R)(p + q\sqrt{-1}) &= D \cos e, \end{aligned}$$

Gleichungen, die sich von den entsprechenden des II. Hauptfalles dadurch unterscheiden, dass in ihnen  $\mathfrak{E}$ , in jenen dagegen  $E_0$  erscheint.

Man leitet daraus ab (vgl. l. c. p. 237 und 238):

$$\begin{aligned} R &= -\frac{(\cos e - p) - \sqrt{-1}q}{(\cos e + p) + \sqrt{-1}q} \mathfrak{E}, \\ D &= \frac{2(p + q\sqrt{-1})}{(\cos e + p) + \sqrt{-1}q} \mathfrak{E}. \end{aligned}$$

Für die reflectirte Welle gilt wieder der Satz, dass das Verhältniss ihrer Energie zu der der einfallenden und dass ebenso ihre Verzögerung gleich ist, mag die Reflexion eine innere oder eine äussere sein.

Dagegen erhält man für das durchgehende Licht:

$$(62) \quad \begin{aligned} J_D &= \frac{4(p^2 + q^2)}{(\cos e + p)^2 + q^2} = \frac{4(\cos^2 r \sin^2 e + q^2 \sin^2 r)}{\sin^2(e + r) + q^2 \sin^2 r}, \\ \text{tg } X^I &= \frac{q \cos e}{p^2 + q^2 + p \cos e} = \frac{\cos e \sin(e + u)}{\sqrt{p^2 + q^2 + \cos e \cos(e + u)}}. \end{aligned}$$

Letzterer Ausdruck unterscheidet sich von dem entsprechenden (Gleichung (34)) bei äusserer Brechung dadurch, dass beide das entgegengesetzte Vorzeichen haben und  $\cos e$  und  $\sqrt{p^2 + q^2}$  vertauscht sind.

C. Das Schwingungszazimuth des auf die Vorderfläche der Platte auffallenden Lichtes sei  $45^\circ$ . Da die an der Hinterfläche reflectirte Welle bis jetzt wenigstens der experimentellen Untersuchung nicht zugänglich ist, so wollen wir auf die bezügliche Behandlung verzichten und uns auf das nach zweimaliger Brechung aus der Platte<sup>1)</sup> austretende Licht beschränken.

1) Man vergl. z. B. die Messungen Quincke's an dünnen Metallblättchen; Pogg. Ann. CXIX. p. 373.

Die Intensität seiner beiden Componenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene erhält man, wenn man die beiden Ausdrücke (28) und (58), resp. Gl. (62) dieser und Gl. (36b) der früheren Abhandlung mit einander multiplicirt. So kommt:

$$(63) \quad \begin{aligned} (J_D J_D^i)^p &= \frac{16 (p^2 + q^2) (a^2 + b^2)^2 \cos^2 e}{[p^2 + q^2 + 2p \cos e (r^2 + q^2) + (a^2 + b^2)^2 \cos^2 e]^2}, \\ (J_D J_D^i)^s &= \frac{16 (p^2 + q^2) \cos^2 e}{[(\cos e + p)^2 + q^2]^2}. \end{aligned}$$

Folglich für das Amplitudenverhältniss als die Quadratwurzel jener:

$$(64) \quad \begin{aligned} \operatorname{tg} h'_D &= \frac{a^2 + b^2}{(p \cos e + \sin^2 e)^2 + q^2 \cos^2 e} \\ &= \frac{a^2 + b^2}{r^2 \cos^2 (e - r) + q^2 \cos^2 e}. \end{aligned}$$

Die zugehörigen totalen Phasenverschiebungen ergeben sich mittelst Summirung der respectiven partiellen, nämlich:

$$(65) \quad \begin{aligned} \operatorname{tg} (X + X^i)^p &= \frac{[(p^2 + q^2) - \cos^2 e (a^2 + b^2)^2] \sin (\varepsilon - u)}{2 \cos e (a^2 + b^2) \sqrt{p^2 + q^2} + [(p^2 + q^2) + \cos^2 e (a^2 + b^2)^2] \cos (\varepsilon - u)}, \\ \operatorname{tg} (X + X^i)^s &= \frac{[\cos^2 e - (p^2 + q^2)] \sin (\varepsilon + u)}{2 \cos e \sqrt{p^2 + q^2} + [\cos^2 e + p^2 + q^2] \cos (\varepsilon + u)}. \end{aligned}$$

Ihre Differenz  $d'_D$  gibt die Anomalie der resultirenden elliptischen Welle; sie ist, sofern  $X^p - X^s = X^p - X^e$  gefunden wird, gleich dem doppelten Werthe der einfachen Brechung. Man hat demnach zufolge Gleichung (36):

$$(66) \quad \begin{aligned} d'_D &= 2 d_D, \\ \operatorname{tg} d_D &= - \frac{\sqrt{p^2 + q^2} \cos e \sin u - \sin^2 e \sin \varepsilon}{\sqrt{p^2 + q^2} \cos e \cos u + \sin^2 e \cos \varepsilon} \\ &= \frac{b r \cos (e - r) - a q \cos e}{a r \cos (e - r) + b q \cos e}. \end{aligned}$$

Zu bemerken ist, dass sich die vorstehenden Ausdrücke (64) und (66), die sich wieder beide auf Vorgänge im reinen Aether beziehen, auch vollkommen richtig hätten erhalten

lassen mittelst Complexsetzung des Fresnel'schen Amplitudenverhältnisses:  $\frac{1}{\cos^2(e - r')}$ .

Und gehen wir jetzt auf die im zweiten Hauptfalle gebrochene innere Welle zurück, so haben wir die Verzögerungen  $\chi_x, \chi_z$  ihrer longitudinal-elliptischen Schwingungsbewegung unterscheiden lernen von der Verzögerung  $X$  einer äquivalenten restaurirten Welle. Wenn wir daher  $X$  definiren können als die Anomalie der Aetherenergie der inneren Welle, so sind natürlich auch die Beziehungen (36c) und (40c) der früheren Abhandlung (p. 238 u. 239) nur unter dieser Restriction zu deuten.

2) Das Licht sei durch irgendwelche erste Fläche normal in das Innere des absorbirenden Mittels eingetreten und falle nun auf eine zweite, zur ersten beliebig geneigte Fläche.

Unter dieser Annahme fallen die Normalen der Extinction und Fortpflanzung zusammen, und ist sonach:

$$r = r', \quad u = \sin r, \quad w = \cos r.$$

Die einfallende Welle hat den Refraktionsindex  $\nu_o = a$  und den Extinctionsindex  $q_o = b$ . Diese beiden Attribute kommen dann der Symmetrie wegen auch der gespiegelten Welle zu, für welche bereits ohnehin die Beziehungen gelten:

$$q_R u_R = q u, \quad q_R w_R = -q w.$$

Setzt man ferner die vorstehenden Werthe von  $u, w$  in die Ausdrücke (49) ein, so werden dieselben:

$$\sin \beta' = \sin \gamma' = \frac{q}{\sqrt{\nu^2 + q^2}} = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} = \sin \epsilon,$$

$$\cos \beta' = \cos \gamma' = \frac{\nu}{\sqrt{\nu^2 + q^2}} = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} = \cos \epsilon.$$

Daraus folgt dann:

$$\psi_x = \psi_z,$$

d. h. die Schwingungen der beiden inneren Wellen

bleiben linear polarisirt. Endlich erhält man mittelst des Ausdruckes (52):

$$\operatorname{tg} 2\varepsilon' = \frac{q}{r} = \frac{b}{a} = \operatorname{tg} \varepsilon.$$

Unterscheiden wir jetzt die beiden Hauptfälle.

A. Für Schwingungen parallel zur Einfallsebene schreiben sich nunmehr die beiden Uebergangsbedingungen (53):

$$(67) \quad \begin{aligned} \sqrt{a^2 + b^2} \frac{\cos r}{a \cos e} [\mathfrak{E} \sin(\varphi' - \varepsilon) + \Re \sin(\varphi' - \chi_R - \varepsilon)] &= \mathfrak{D} \sin(\varphi' - \chi_D), \\ \sqrt{a^2 + b^2} [\mathfrak{E} \sin(\varphi' - \varepsilon) - \Re \sin(\varphi' - \chi_R - \varepsilon)] &= \mathfrak{D} \sin(\varphi' - \chi_D). \end{aligned}$$

Man kann dieselben in doppelter Weise vereinfachen. Setzt man nämlich:

$$\begin{aligned} R &= \Re (\cos \chi_R + \sqrt{-1} \sin \chi_R) \\ D' &= \mathfrak{D} (\cos \chi_D + \sqrt{-1} \sin \chi_D), \end{aligned}$$

so gewinnt man die complexe Form:

$$(68a) \quad \begin{aligned} (\mathfrak{E} + R) (1 + x \sqrt{-1}) &= D' \frac{\cos e}{\cos r}, \\ (\mathfrak{E} - R) (1 + x \sqrt{-1}) &= D' \frac{1}{a}, \end{aligned}$$

worin zur Abkürzung  $\frac{b}{a} = x$  geschrieben ist. Ersetzt man dagegen  $\varphi'$  durch  $(\varphi + \varepsilon)$  und führt die Werthe ein:

$$\begin{aligned} R &= \Re (\cos \chi_R + \sqrt{-1} \sin \chi_R), \\ D' &= \mathfrak{D} (\cos (\chi_D - \varepsilon) + \sqrt{-1} \sin (\chi_D - \varepsilon)), \end{aligned}$$

so kommt in reeller Form:

$$(68b) \quad \begin{aligned} (\mathfrak{E} + R) \sqrt{1 + x^2} &= D' \frac{\cos e}{\cos r}, \\ (\mathfrak{E} - R) \sqrt{1 + x^2} &= D' \frac{1}{a}. \end{aligned}$$

Aus beiden folgt übereinstimmend:

$$(69) \quad \begin{aligned} J_R &= \frac{\operatorname{tg}^2(e - r)}{\operatorname{tg}^2(e + r)} J_E, & \chi_R &= 0, \\ J_D &= \frac{4 \cos^2 r \sin^2 e}{\sin^2(e + r) \cos^2(e - r)} (1 + x^2) J_E, & \chi_D &= \varepsilon. \end{aligned}$$

B. Stehen die Schwingungen senkrecht auf der Einfallsebene, so erhält man entsprechend:

$$\frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{a} [\mathfrak{E} \sin(\varphi' - \varepsilon) + \mathfrak{R} \sin(\varphi' - \chi_R - \varepsilon)] = \mathfrak{D} \sin(\varphi' - \chi_D),$$

$$\frac{\cos r}{\cos e} \sqrt{a^2 + b^2} [\mathfrak{E} \sin(\varphi' - \varepsilon) - \mathfrak{R} \sin(\varphi' - \chi_R - \varepsilon)] = \mathfrak{D} \sin(\varphi' - \chi_D)$$

und weiter entweder:

$$(70a) \quad \begin{aligned} (\mathfrak{E} + R)(1 + x\sqrt{-1}) &= D, \\ (\mathfrak{E} - R)(1 + x\sqrt{-1}) &= D' \frac{\cos e}{a \cos r} \end{aligned}$$

oder:

$$(70b) \quad \begin{aligned} (\mathfrak{E} + R)\sqrt{1 + x^2} &= D'', \\ (\mathfrak{E} - R)\sqrt{1 + x^2} &= D'' \frac{\cos e}{a \cos r}. \end{aligned}$$

Man zieht daraus:

$$(71) \quad \begin{aligned} J_R &= \frac{\sin^2(e - r)}{\sin^2(e + r)} J_E, & \chi_R &= 0, \\ J_D &= \frac{4 \cos^2 r \sin^2 e}{\sin^2(e + r)} (1 + x^2) J_E, & \chi_D &= \varepsilon. \end{aligned}$$

Es ist also die Verzögerung der reflectirten Welle für beide Hauptfälle = 0, die der durchgehenden Welle für beide =  $\varepsilon$ . Welches daher auch das Azimuth des einfallenden Lichtes sein möge, eine Ellipticität wird sich weder im gespiegelten noch im gebrochenen Lichte entwickeln können. Die Amplitudenverhältnisse  $\frac{\mathfrak{R}_p}{\mathfrak{R}_s}, \frac{\mathfrak{D}_p}{\mathfrak{D}_s}$  endlich entsprechen ganz den Fresnel'schen Gesetzen der durchsichtigen Mittel.

#### V. Das bewegte absorbirende Mittel.

Es hat nun auch keine Schwierigkeit mehr, wenigstens die für die Vorderfläche eines absorbirenden Mittels erhaltenen Ausdrücke auf den Fall zu erweitern, dass dasselbe mit einer gewissen Translationsgeschwindigkeit im



Raume bewegt wird. Ohne mich hier in specielle Entwicklungen einzulassen, will ich mich mit der Andeutung begnügen, dass sich die sämtlichen Beziehungen, welche in der bezüglichen Abhandlung<sup>1)</sup> für bewegte durchsichtige Mittel mit Zuziehung des Continuitätsprincipes abgeleitet worden sind, ebenso einfach mittelst der Grenzgleichungen (1) und (2) erhalten lassen.

Zu dem Ende erinnere ich daran, dass dort zwei Coordinatensysteme unterschieden wurden. Das eine ging durch das wirkliche Einfallslot und die wirkliche Trennungsfläche, das andere durch das fictive Loth und die fictive Trennungsfläche. Wenn man nun das vollständige Deformationsprincip successive auf die drei Coordinatenebenen des ersten und des zweiten Systems bezieht, dagegen das Princip der Gleichheit der Dilatation nur auf die Axen des letzteren, so gelangt man zu den dortigen Ausdrücken zurück.

In der That erhält man so bei doppelter Anwendung der Gleichung:

$$\left(\frac{d\eta}{dx}\right)_1 = \left(\frac{d\eta}{dx}\right)_2$$

des ersten Hauptfalles, wenn die früheren Bezeichnungen beibehalten werden:

$$\frac{\sin \alpha}{\lambda} + R \frac{\sin \alpha_R}{\lambda_R} = D \frac{\sin \alpha_D}{\lambda_D},$$

$$\frac{\sin a}{\lambda} + R \frac{\sin a_R}{\lambda_R} = D \frac{\sin a_D}{\lambda_D},$$

oder kürzer, sofern wieder die  $R$ ,  $D$  die Ausschlags-, die  $\Re$ ,  $\mathfrak{D}$  die Geschwindigkeits-Amplituden bedeuten:

$$(72) \quad \begin{aligned} 1 + R &= D, \\ 1 + \Re &= \mathfrak{D}. \end{aligned}$$

Ebenso ergibt für den zweiten Hauptfall die Beziehung der Gleichungen:

1) Wied. Ann. I. p. 556.

$$\left(\frac{d\zeta}{dz}\right)_1 = \left(\frac{d\zeta}{dz}\right)_2, \quad \left(\frac{d\xi}{dx}\right)_1 = \left(\frac{d\xi}{dx}\right)_2$$

auf die Axen des zweitgenannten Systems:

$$\frac{\sin a \cos a}{\lambda} + R \frac{\sin a_R \cos a_R}{\lambda_R} = D \frac{\sin a_D \cos a_D}{\lambda_D},$$

$$(1 - \Re) \frac{\sin a \cos a}{v} = \Im \frac{\sin a_D \cos a_D}{\omega'}.$$

$$(73) \quad (1 - \Re) \cos a = \Im \cos a_D.$$

Dies sind aber diejenigen Grenzgleichungen, welche bisher aus dem Continuitätsprincip gefolgert waren.

Dass übrigens für absorbirende Mittel die fictive Trennungsfläche, sowie bezüglich des Wechsels der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, so auch bezüglich des Beginnes der Absorption zugleich auch die wirksame ist, leuchtet ohne weiteres ein.

Fassen wir nunmehr das Gesamtergebniss der letzten Arbeiten zusammen, so ist wenigstens für isotrope Mittel und bei Voraussetzung, dass die Einfallsebene zugleich eine Symmetrieebene sei, die Theorie des Uebergangs des Lichtes von einem Mittel in ein anderes im wesentlichen auf die Anwendung der Gleichungen (1) und (2a) zurückgeführt. Nichts spricht nun dagegen, dass dieselben auch dann gültig bleiben, wenn die Absorptions- und Wellenebene beliebig gegen einander geneigt sind, wenn also in der Entwicklung auf p. 284–290  $v$  als von Null verschieden angenommen, dann aber dem Grundsatz der Incompressibilität des Aethers durch Hinzufügung der Gleichung:

$$(74) \quad \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} = 0$$

Rechnung getragen wird. Damit wäre denn, abgesehen freilich von der Unentbehrlichkeit des durch die Gleichungen I–XI ausgesprochenen dioptrischen Grundgesetzes, das behandelte Problem in seiner ganzen Ausdehnung der Elasticitätslehre überwiesen.

Ist zwar für vorstehende Abhandlung der Grundsatz der Erhaltung der lebendigen Kraft entbehrlich geworden, so wäre wohl nichtsdestoweniger ohne denselben sowohl die Theorie der krystallinischen als der bewegten Mittel unausführbar geblieben. Wenn endlich der Grundsatz der Continuität fortan nur mehr beschränkt gültig bleibt, so gilt dasselbe von der von Cauchy eingeführten Deduction der Descartes'schen Gesetze aus den Grenzgleichungen. Im allgemeinsten Sinne stellt sich eben das Huyghens'sche Princip als völlig coordinirt zu den Principien der Elasticität.

VI. Die Constitution der Grenzschichten. Der verschwindende Strahl Green's.

Vielleicht darf ich hoffen, dass es mir nach mannichfachen vergeblichen Bemühungen endlich noch gelungen ist, das Verhältniss der sogenannten Glasreflexion zur Metallreflexion klarzustellen und die physikalische Ursache der ersteren in etwas aufzudecken. Während bekanntlich Green und Cauchy die elliptisch polarisirende Wirkung der durchsichtigen Mittel auf den Einfluss von Longitudinalstrahlen zurückführen, unterscheiden sich nach Helmholtz und Wernicke diese sogenannten durchsichtigen Mittel von den absorbirenden nur quantitativ durch den verhältnissmässig geringen Betrag ihres Extinctionscoefficienten. Die erwähnte Ansicht wird daher leicht dazu führen, nun auch bezüglich der beiderlei Reflexionen die bisher behauptete qualitative Artverschiedenheit derselben fallen zu lassen.

Wenn man indess bedenkt, dass bei der Reflexion in Luft sämmtliche Metalle, Halbmetalle und sonstige absorbirende Mittel, und dass ebenso die verwandten total reflectirenden Combinationen sich ausnahmslos als positiv verhalten, d. h. als mit demjenigen Zeichen behaftet, welches ihnen die vorstehenden Rechnungen zuweisen, während dagegen die durchsichtigen Flüssigkeiten und Minerale bald positiv, bald negativ, bald selbst neutral sind, so wird man

sich doch eines gewissen Unterschiedes bewusst bleiben. Nun glaube ich aber auch durch die Entwicklung auf p. 291 bis 293 sowie auf p. 297 geradezu bewiesen zu haben, dass ein aus einer schwach absorbirenden Substanz hergestelltes Reflexionsprisma dem von ihm reflectirten Lichte eine Ellipticität (und zwar eine positive) nur bei äusserer, nicht aber bei innerer Reflexion zu ertheilen vermag. Es steht aber dieser Satz im Widerspruch mit den Versuchen Quincke's an Glasprismen, denen zufolge bei innerer Reflexion Ellipticität von entgegengesetztem Vorzeichen entsteht wie bei äusserer. Ebenso habe ich gezeigt, dass das nach zweimaliger Brechung aus einer absorbirenden Planplatte austretende Licht elliptisch polarisirt ist, während Quincke zwar wohl an dünnen Metallblättchen, niemals aber an vollkommenen Plangläsern eine solche Polarisationsart wahrnahm. Aus allem diesem ziehe ich den Schluss, dass Glasreflexion und Metallreflexion qualitativ verschieden sind.

Wir werden so dahin gedrängt, die Ursache der ersteren in irgendwelcher Einwirkung der Grenzschichten des Mittels zu suchen. Was denn zunächst die Annahmen Cauchy's und Green's betrifft, so lässt sich gegen deren Zerschneidung unserer auf die  $ZX$ -Ebene bezüglichen Deformationsgleichung in zwei getrennte Gleichungen und Herbeiziehung geeigneter Hilfsstrahlen a priori nicht viel einwenden. Die so entstehenden vier sogenannten Continuitätsgleichungen des II. Hauptfalles sind eben identisch mit den folgenden:

$$\begin{aligned} \sum \frac{d\zeta_1}{dx} &= \sum \frac{d\zeta_2}{dx}, & \sum \frac{d\xi_1}{dz} &= \sum \frac{d\xi_2}{dz}, \\ \sum \frac{d\zeta_1}{dz} &= \sum \frac{d\zeta_2}{dz}, & \sum \frac{d\xi_1}{dx} &= \sum \frac{d\xi_2}{dx}. \end{aligned}$$

Die zu Hülfe gezogenen Strahlen sind longitudinale, d. h. solche, welche im allgemeinen mit der Incompressibilität des Aethers in Widerspruch stehen. Sie sollen zwar absorbirt werden, müssen aber nichtsdestoweniger doch als anfänglich zu Stande gekommen gedacht werden.

Machen wir nun die Unterstellung, dass für den Aether Dichtigkeitsänderungen nicht bloß schwer erreichbar, sondern geradezu unmöglich sind, so wird damit die Hypothese Cauchy's schlechtweg abgewiesen.

Anders stellt sich die Annahme Green's, der seinem Longitudinalstrahl eine unendlich grosse Fortpflanzungsgeschwindigkeit zuweist, hierdurch aber zugleich den Charakter der Longitudinalität wieder aufhebt. Da überdies die Erfahrung den Green'schen Reflexionsformeln günstiger ist als den Cauchy'schen, so möge der verschwindende Strahl Green's etwas ausführlicher behandelt werden.

Schreibt man, ausgehend von reellen Verhältnissen, das Schwingungsgesetz der gebrochenen Welle:

$$\begin{aligned}\varrho &= A \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} + \frac{zn \cos r' + x \sin e}{\lambda} \right) \\ &= A \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} + \frac{z\sqrt{n^2 - \sin^2 e} + x \sin e}{\lambda} \right),\end{aligned}$$

so erhält man für  $n = 0$ :

$$\varrho = A \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} + \frac{z \sin e \sqrt{-1} + x \sin e}{\lambda} \right),$$

oder auch im Anschluss an die absorbirenden Mittel:

$$\begin{aligned}\varrho &= A \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} + \frac{z(p+q\sqrt{-1}) + x \sin e}{\lambda} \right) \\ p &= 0, \quad q = \sin e, \quad p^2 + \sin^2 e = v^2 = \sin^2 e, \\ \sin r &= \frac{\sin e}{v} = 1,\end{aligned}$$

$$v^2 - q^2 = a^2 - b^2 = 0, \quad pq = ab = 0.$$

Folglich:

$$a = 0, \quad b = 0.$$

Nun ist aber:

$$a^2 - b^2 - 1 = \frac{\Sigma m' A'^2 \cos \Delta}{m A^2}, \quad 2ab = \frac{\Sigma m' A'^2 \sin \Delta}{m A^2}.$$

Man genügt diesen Gleichungen durch die Annahme:

$$\Sigma m' A'^2 = m A^2, \quad \Delta = 180^\circ.$$

Und so zerfällt nach unserer Theorie das obige complexe Schwingungsgesetz in die folgenden reellen für Aether- und Körpertheilchen <sup>1)</sup>:

$$\zeta = A_z e^{\frac{2\pi}{\lambda} z \sin e} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} + x \frac{\sin e}{\lambda} \right) - \chi_z \right],$$

$$\zeta' = A'_z e^{\frac{2\pi}{\lambda} z \sin e} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} + x \frac{\sin e}{\lambda} \right) - \chi_z - A_z \right],$$

$$\xi = A_x e^{\frac{2\pi}{\lambda} z \sin e} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} + x \frac{\sin e}{\lambda} \right) - \chi_x \right],$$

$$\xi' = A'_x e^{\frac{2\pi}{\lambda} z \sin e} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} + x \frac{\sin e}{\lambda} \right) - \chi_x - A_x \right].$$

Was insbesondere die Aethertheilchen betrifft, so findet man die Verhältnisse  $A_z : A_x$ ,  $\chi_z : \chi_x$ , wenn man die betreffenden Ausschläge in die hydrodynamische Dilationsgleichung einer unzusammendrückbaren Flüssigkeit einführt. So ergibt sich:

$$A_z^2 = A_x^2, \quad \text{tg } \chi_z = - \text{ctg } \chi_x.$$

Und setzt man dem entsprechend:<sup>2)</sup>

$$\zeta = A_0 e^{\frac{2\pi}{\lambda} z \sin e} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} + x \frac{\sin e}{\lambda} \right) - \chi \right],$$

$$\xi = -A_0 e^{\frac{2\pi}{\lambda} z \sin e} \sin \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} + x \frac{\sin e}{\lambda} \right) - \chi \right],$$

so ersieht man sofort, dass diese Ausdrücke in Uebereinstimmung mit dem in der Einleitung Gesagten gleichzeitig die beiden Gleichungen befriedigen:

$$\frac{d\zeta}{dz} + \frac{d\xi}{dx} = 0, \quad \frac{d\zeta}{dx} - \frac{d\xi}{dz} = 0^2),$$

so dass folglich der Green'sche verschwindende Strahl sozusagen zugleich als Transversalstrahl und als Longitudinalstrahl zu betrachten ist.

1) Wied. Ann. I. p. 228.

2) Vergl. die Anmerkung auf p. 86.

Green bedarf zweier solcher Strahlen, eines reflectirten und eines gebrochenen. Wenn man nun auch für den Fall, dass zwei verschiedene ponderable Mittel an einander angrenzen, die Existenz derselben zugeben wollte, so erheben sich doch wieder Schwierigkeiten, wenn das eine der beiden Mittel der Weltäther ist. Nach der oben gegebenen Interpretation erscheinen eben die Green'schen Strahlen an das Vorhandensein von Körpermaterie gebunden. Man müsste dann die  $XY$ -Ebene als fictive Trennungsebene etwas innerhalb der wirklichen legen, die äussere Schicht vom einfallenden Strahle mit irgendwelchem Brechungsverhältniss und unbekümmert um die an deren Vorderfläche erfolgende Spiegelung durchlaufen lassen und zudem noch annehmen, dass die so construirte Trennungsfläche, zu deren beiden Seiten doch alle vorausgesetzten Dichtigkeitsänderungen continuirlich vor sich gehen, nichtsdestoweniger das Zustandekommen der verlangten vier Wellen ermögliche. Etwas angemessener erscheint vielleicht der Ausweg, die  $XY$ -Ebene zwar mit der wirklichen Grenzfläche des festen oder flüssigen Mittels zusammenfallen zu lassen, aber sich dieselbe mit einer genügend dichten Schicht condensirter Gase überzogen zu denken. Doch wie dem auch sein möge, von dem Standpunkte wenigstens, der in diesem Aufsätze eingehalten ist, erscheint auch die Theorie Green's möglichst unwahrscheinlich.

Versuchen wir es nunmehr, etwas Anderes, der Annahme des Zusammenschlingens der Körper- und Aethertheilchen mehr Entsprechendes an die Stelle zu setzen. Wenn Green und Cauchy die im Sinne Beer's genommenen verschwindenden Strahlen einseitig zu Hülfsstrahlen für den zweiten Hauptfall verkümmern lassen, so soll im Folgenden eine allgemeinere Grenzwirkung als hervorgehend aus der eigenthümlichen Constitution der Grenzschichten des Mittels erörtert werden. Man vergewärtige sich nämlich, dass die Körpertheilchen derselben einerseits von reinem Aether umgeben sind. Schreitet



man also von aussen nach innen fort, so wird nicht blos die Beweglichkeit der ponderablen Massen von der Trennungsfläche ab, für welche sie ein Maximum erreicht, continuirlich bis zu dem anderen Extrem der allseitig gleichen Gebundenheit abnehmen, sondern es werden auch die auf die schwingenden Theilchen einwirkenden Kräfte vermöge der Dissymmetrie der Anordnung in der Nähe der Grenzfläche andere sein als im Innern. Insbesondere wird die Extinction der Schwingungen nicht gleich anfangs diejenige Grösse erhalten, die ihr im Inneren des Mittels zukommt; es werden eben die Körpertheilchen der Oberfläche gegen die Aethertheilchen Phasenverschiebungen erleiden, die dann in grösserer Tiefe, wenn wenigstens das Mittel durchsichtig ist, verschwinden. Dabei wird es vorkommen können, dass in einigen Mitteln die Anfangs-extinction zu klein, in anderen zu gross ausfällt; und dass die Körpertheilchen bald anfangs gegen die Aethertheilchen zurückbleiben, bald ihnen voraneilen, und alle diese Aenderungen werden je nach der Wellenlänge des einfallenden Lichtes verschieden sein.

Ohne nun gerade das genaue Gesetz dieses Uebergangszustandes mechanisch deduciren zu können, werde ich zeigen, dass sich ein allgemeiner Ausdruck aufstellen lässt, der allen bisherigen experimentellen Anforderungen genügt. Für die Vorderfläche eines metallisch undurchsichtigen Mittels sind beispielsweise die der  $Y$ -Axe parallelen Schwingungen der gebrochenen Welle darstellbar durch die Form:

$$(75) \quad \eta = \mathfrak{D} e^{\frac{2\pi}{\lambda}(q \pm x)z} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} + \frac{zp + x \sin e}{\lambda} \right) \right]$$

$$\eta' = \mathfrak{D}' e^{\frac{2\pi}{\lambda}(q \pm x)z} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} + \frac{zp + x \sin e}{\lambda} \right) - (A \pm \delta e^{kz}) \right].$$

Darin bedeuten  $\mathfrak{D}$ ,  $\mathfrak{D}'$ ;  $A$ ,  $\delta$  und  $k$  gegebene Constanten. Wie die Phasendifferenz  $A$ , zu der jetzt der Zuwachs  $\delta e^{kz}$  hinzutritt, so haben auch der Extinctions-

coëfficient  $q$ , dem sich der Zuwachs  $z$  zuordnet, sowie die Hülfsgrösse  $p$  und das Brechungsverhältniss  $v = \sqrt{p^2 + \sin^2 e}$  die frühere Bedeutung; sie bleiben also nach wie vor Functionen der ersteren.

Um die Vorstellungen zu vereinfachen, wollen wir das vorausgesetzte Metall durch ein Stück Glas ersetzen und zu dem Ende  $A = q = 0$  nehmen. Alsdann schreibt sich:

$$(76) \quad \begin{aligned} \eta_i &= \mathfrak{D} e^{\pm \frac{2\pi}{k} z z} \cos \varphi, \\ \eta' &= \mathfrak{D}' e^{\pm \frac{2\pi}{k} z z} \cos(\varphi \mp \delta e^{kz}). \end{aligned}$$

Was nun den Zusammenhang der hier vorkommenden Coëfficienten betrifft, so findet man ihn durch Einführung der Ausschläge in das dioptrische Grundgesetz (Gl. V). Für kleine  $k$  erhält man näherungsweise:

$$v_0^2 - z_0^2 - 1 = \frac{\Sigma m' \mathfrak{D}'^2 \cos(\delta e^{kz})}{m \mathfrak{D}^2}, \quad 2v_0 z_0 = \frac{\Sigma m' \mathfrak{D}'^2 \sin(\delta e^{kz})}{m \mathfrak{D}^2},$$

und so würde wie bei den metallischen Mitteln:

$$\begin{aligned} 2v^2 &= v_0^2 - z_0^2 + \sin^2 e + \sqrt{(v_0^2 - z_0^2 - \sin^2 e)^2 + 4v_0^2 z_0^2}, \\ z &= \frac{v_0 z_0}{\sqrt{v^2 - \sin^2 e}}, \end{aligned}$$

u. s. w.  $z$  und  $v$  erscheinen aber jetzt nicht bloß mehr abhängig von der Incidenz, sondern auch von dem Abstand  $z$  von der Trennungsfläche.

Doch kehren wir zu den Ausdrücken (76) zurück. Die Mittel mit positivem  $z$  und negativem  $\delta$  sind die sogenannten positiven, die mit negativem  $z$  und positivem  $\delta$  die sogenannten negativen. Zwischen beiden stehen die sogenannten neutralen mit  $z = \delta = 0$ . Charakteristisch für die Ausschläge ist, dass dieselben in negativen nicht minder als in positiven Mitteln für  $z = -\infty$  niemals unendlich gross werden, sondern einen schliesslichen unbestimmten, aber endlichen Werth erreichen.

Es hat ferner besonders Quincke hervorgehoben, dass die vorgenannte, von Jamin herrührende Bezeich-

nung stets auf Reflexion in Luft zu beziehen ist, und dass das Vorzeichen der Reflexion sich umkehrt, wenn das Licht in umgekehrter Richtung vom Mittel in Luft übergeht. Diese Forderung wird begreiflich, da, wenn die an der Vorderfläche einer planparallelen Glasplatte eingetretene Welle, nachdem sie eine unendlich grosse Dicke durchlaufen, sich der Hinterfläche nähert, alle Vorgänge sich umkehren müssen. Denkt man sich durch diese Hinterfläche ein zweites Coordinatensystem gelegt, diesmal aber mit gegen das Innere gerichteter positiver Z-Axe, so wird man folglich zu schreiben haben:

$$(77a) \quad \eta = \mathfrak{E} e^{\mp \frac{2\pi}{\lambda} xz} \cos \varphi,$$

$$\eta' = \mathfrak{E}' e^{\mp \frac{2\pi}{\lambda} xz} \cos(\varphi \pm \delta e^{-kz}).$$

Dieser im Inneren eines activen Mittels einfallenden Welle gesellen wir eine reflectirte zu, die charakterisirt sei durch die entsprechenden Gleichungen:

$$(77b) \quad \eta = \mathfrak{R} e^{\pm \frac{2\pi}{\lambda} xz} \cos \varphi,$$

$$\eta' = \mathfrak{R}' e^{\pm \frac{2\pi}{\lambda} xz} \cos(\varphi - \chi_R \mp \delta e^{-kz}),$$

in welchen, ebenso wie bei den Metallen, die  $x$ ,  $\delta$  das entgegengesetzte Zeichen haben wie in denen der einfal-  
lenden Welle.

In der That lässt sich nunmehr erweisen, dass die so formulirten Ausdrücke (76) und (77) allen Eigenschaften der positiven und negativen Mittel entsprechen. Benutzt man zunächst für die Vorgänge an der Vorderfläche und zwar für den I. Hauptfall die Grenzgleichungen (1) und entwickelt zu dem Ende den Differentialquotienten  $\frac{d\eta}{dz}$ , so erhält man, sofern  $p$  und  $x$  von  $z$  nicht mehr unab-  
hängig sind:

$$\frac{d\eta}{dz} = -\frac{2\pi}{\lambda} \mathfrak{D} e^{\pm \frac{2\pi}{\lambda} xz} \left[ \left( p + z \frac{dp}{dz} \right) \sin \varphi - \left( x + z \frac{dx}{dz} \right) \cos \varphi \right].$$

Für  $z = 0$  werden indess die beiden Uebergangsbedingungen mit denen der metallischen Mittel identisch, und so lassen sich dieselben schreiben:

$$\begin{aligned} 1 + R &= D, \\ (78a) \quad 1 - R &= D \frac{p \pm z\sqrt{-1}}{\cos e}. \end{aligned}$$

Analog wird sich für den II. Hauptfall entwickeln lassen:

$$\begin{aligned} 1 + R &= \frac{D}{\cos e} \frac{p \pm z\sqrt{-1}}{v_0 \pm z_0\sqrt{-1}}, \\ (78b) \quad 1 - R &= D(v_0 \pm z_0\sqrt{-1}). \end{aligned}$$

Was ebenso die innere Reflexion, resp. Brechung nach aussen betrifft, so werden sich die bezüglichen Gleichungen von denen der Metalle nur durch das Vorzeichen von  $z$  und  $z_0$  unterscheiden. Dementsprechend hätte man für die Vorgänge an der Hinterfläche und zwar für den I. Hauptfall:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} + R &= D, \\ (79a) \quad (\mathfrak{E} - R)(p \mp z\sqrt{-1}) &= D \cos e. \end{aligned}$$

und für den II. Hauptfall:

$$\begin{aligned} (E_0 + R) \frac{p \mp z\sqrt{-1}}{v_0 \mp z_0\sqrt{-1}} &= D \cos e, \\ (79b) \quad (E_0 - R)(v_0 \mp z_0\sqrt{-1}) &= D. \end{aligned}$$

Demgemäss erhalten wir bei correspondirenden Einfallswinkeln für  $\frac{J_R^p}{J_R^s}$  und  $\left(\frac{J_R^p}{J_R^s}\right)^i$  absolut gleiche, für  $\frac{J_D^p}{J_D^s}$  und  $\left(\frac{J_D^p}{J_D^s}\right)^i$  wenigstens bei kleinem  $z$  nahezu gleiche Werthe und ausserdem die Beziehungen:

$$(80) \quad \chi_R^i = -\chi_R, \quad X + X^i = 0.$$

Dies sind aber diejenigen Sätze, die Quincke direct aus der Erfahrung abgeleitet hat. Er sowohl wie Lundquist haben überdies gezeigt, dass sich auch die Azimuthe  $h_R$  der wiederhergestellten linearen

Polarisation und die Gangunterschiede  $d_R$  als Functionen des Einfallswinkels  $e$  für metallische und active durchsichtige Mittel durch die gleichen Formeln darstellen lassen.

Zum Schlusse erübrigt nur noch die Feststellung des sogenannten Ellipticitätscoefficienten in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge. Ist zwar hierüber vorläufig nur eine Hypothese möglich, so erscheint doch vielleicht der folgende Ideengang nicht ganz unwahrscheinlich. Wir knüpfen an die Gleichungen (2) in Pogg. Ann. Ergbd. VIII. p. 449 an und schreiben dieselben mit Beschränkung auf den ersten Hauptfall:

$$m \mathfrak{A} \frac{d^2 \eta}{dt^2} = (e) \mathfrak{A} \left( \frac{d^2 \eta}{dx^2} + \frac{d^2 \eta}{dz^2} \right) - \sum \alpha \mathfrak{A} \left\{ \epsilon \left( \frac{d^2 \eta}{dx^2} + \frac{d^2 \eta}{dz^2} \right) + \kappa \eta \right\},$$

$$m' \mathfrak{A} \frac{d^2 \eta'}{dt^2} = \alpha \mathfrak{A} \left\{ \epsilon' \left( \frac{d^2 \eta'}{dx^2} + \frac{d^2 \eta'}{dz^2} \right) + \kappa' \eta' \right\} \dots \dots \dots ^1)$$

Die erste dieser Gleichungen bezieht sich ausschliesslich auf die Schwingungen der Aethertheilchen, die zweite und folgenden auf die der Körpertheilchen;  $e$  ist die Deformationsconstante des Weltäthers,  $\epsilon$ ,  $\kappa$ ;  $\epsilon'$ ,  $\kappa'$  sind Constanten, die  $\alpha$  endlich Proportionalitätsfactoren der aus der Wechselwirkung zwischen den beiden Arten von Moleculen hervorgehenden weiteren bewegenden Kräfte. Wurden nun in den bisherigen Abhandlungen sämmtliche hier vorkommende  $\eta$ ,  $\eta'$  als gleich genommen, so hatte das die stillschweigende Voraussetzung, dass alle beschleunigenden und bewegenden Kräfte den gleichen periodischen Ver-

1) Um übrigens der Erfahrung vollständig zu entsprechen, hat man in dieselben noch Kräfte einzuführen, die von den Verschiebungsgeschwindigkeiten der Aether- und Körpertheilchen abhängen. Dadurch erweitert sich Gl. (3a) in Pogg. Ann. CLX. p. 469) auf die Form:

$$n^2 - 1 = \sum \frac{m'}{m} \frac{\kappa (\lambda^2 + \sqrt{-1} \delta \lambda) - \epsilon n^2}{\kappa' (\lambda^2 + \sqrt{-1} \delta \lambda) - \epsilon' n^2},$$

wo  $\delta$  eine neue, der Körperdichte proportionale Constante ist. Die früheren Spitzen der Refractionscurve werden dann endliche Krümmungen, und die Absorption erstreckt sich von  $\lambda = 0$  bis  $\lambda = \infty$ .

lauf haben, also im nämlichen Augenblicke ihre Extremwerthe erreichen und ebenso gleichzeitig durch Null hindurchgehen. Wir wollen jetzt diese Beschränkung fallen lassen.

Die Bewegungsgleichungen werden in der That allgemeiner, die entsprechende Bewegungsform wird mannichfaltiger, wenn man die innerhalb der grossen Klammern stehenden  $\eta$ ,  $\eta'$  etwa als  $\eta$ ,  $\eta'$  von den übrigen unterscheidet und unter  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ;  $\eta'_1$ ,  $\eta'_2$  Functionen versteht, die zwar gleichfalls nach  $T$  und  $\lambda'$  periodisch, aber gegen  $\eta$ ,  $\eta'$  beschleunigt oder verzögert sind. So fallen denn die Maxima und Minima der wirklichen Ausschläge nicht mehr mit den Maximis und Minimis der Summe der einwirkenden Kräfte zusammen, und das Resultat dieser grösseren Unregelmässigkeit ist Steigerung der „Extinction“, resp. Erweiterung ihres Gebietes.

Bringt man jetzt durch Addition der so abgeänderten Gleichungen dieselben auf bekanntere Form, so gelangt man zu folgendem System von Beziehungen:

$$m \mathfrak{A} \frac{d^2 \eta}{dt^2} + \sum m' \mathfrak{A}' \frac{d^2 \eta'}{dt^2} = (e) \mathfrak{A} \left( \frac{d^2 \eta}{dx^2} + \frac{d^2 \eta}{dz^2} \right),$$

$$\eta = \mathfrak{A} e^{\frac{2\pi}{\lambda} qz} \cos \varphi, \quad \eta' = \mathfrak{A}' e^{\frac{2\pi}{\lambda} qz} \cos(\varphi - \Delta),$$

$$\text{XII.} \quad \mathfrak{A} \left\{ \varepsilon \left( \frac{d^2 \eta_1}{dx^2} + \frac{d^2 \eta_1}{dz^2} \right) + \kappa \eta_2 \right\} = \mathfrak{A}' \left\{ \varepsilon' \left( \frac{d^2 \eta'_1}{dx^2} + \frac{d^2 \eta'_1}{dz^2} \right) + \kappa' \eta'_2 \right\}$$

$$\eta_1 = A_1 e^{\frac{2\pi}{\lambda} qz} \cos(\varphi - \vartheta_1), \quad \eta_2 = A_2 e^{\frac{2\pi}{\lambda} qz} \cos(\varphi - \vartheta_2),$$

$$\eta'_1 = A'_1 e^{\frac{2\pi}{\lambda} qz} \cos(\varphi - \Delta - \vartheta'_1), \quad \eta'_2 = A'_2 e^{\frac{2\pi}{\lambda} qz} \cos(\varphi - \Delta - \vartheta'_2),$$

unter  $q$  jetzt den totalen Extinctionscoefficienten und unter  $\Delta$  die totale Phasendifferenz zwischen Aether- und Körpertheilchen verstanden.

Man führe nun diese Integralausdrücke in die respectiven Differentialgleichungen ein und setze noch zur Abkürzung:

$$2\pi A_1 \varepsilon \cos \vartheta_1 = \mathfrak{U} \varepsilon_1, \quad 2\pi A_1 \varepsilon \sin \vartheta_1 = \mathfrak{U} \varepsilon_2, \\ A_2 \varkappa \cos \vartheta_2 = \mathfrak{U} \varkappa_1, \quad A_2 \varkappa \sin \vartheta_2 = \mathfrak{U} \varkappa_2, \dots$$

Alsdann erhält man nach Eliminirung von  $\varphi$  die vier Gleichungen:

$$a^2 - b^2 - 1 = \frac{\Sigma m' \mathfrak{U}'^2 \cos A}{m \mathfrak{U}^2}, \quad 2ab = \frac{\Sigma m' \mathfrak{U}'^2 \sin A}{m \mathfrak{U}^2},$$

$$\mathfrak{U}^2 \{[\varepsilon_1 (a^2 - b^2) - \varepsilon_2 2ab] - \varkappa_1 \lambda^2\} =$$

$$\mathfrak{U}'^2 \cos A \{[\varepsilon'_1 (a^2 - b^2) - \varepsilon'_2 2ab] - \varkappa'_1 \lambda^2\}$$

$$\text{XIII. } - \mathfrak{U}'^2 \sin A \{[\varepsilon'_2 (a^2 - b^2) + \varepsilon'_1 2ab] - \varkappa'_2 \lambda^2\},$$

$$\mathfrak{U}^2 \{[\varepsilon_2 (a^2 - b^2) + \varepsilon_1 2ab] - \varkappa_2 \lambda^2\} =$$

$$\mathfrak{U}'^2 \sin A \{[\varepsilon'_1 (a^2 - b^2) - \varepsilon'_2 2ab] - \varkappa'_1 \lambda^2\}$$

$$+ \mathfrak{U}'^2 \cos A \{[\varepsilon'_2 (a^2 - b^2) + \varepsilon'_1 2ab] - \varkappa'_2 \lambda^2\}.$$

Bestimmt man aus den beiden letzteren  $\mathfrak{U}'^2 \cos A$ ,  $\mathfrak{U}'^2 \sin A$  und setzt dieselben in die ersteren ein, so lässt sich alles in die eine symbolische Form:

$$a^2 - b^2 - 1 + 2ab\sqrt{-1} =$$

$$\Sigma \frac{m' (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \sqrt{-1}) (a^2 - b^2 + 2ab\sqrt{-1}) - (\varkappa_1 + \varkappa_2 \sqrt{-1}) \lambda^2}{m (\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \sqrt{-1}) (a^2 - b^2 + 2ab\sqrt{-1}) - (\varkappa'_1 + \varkappa'_2 \sqrt{-1}) \lambda^2}.$$

zusammenziehen. Wir schreiben dafür kürzer  $\left(l = \frac{\lambda}{n}\right)$ :

$$(81) \quad n^2 - 1 = \Sigma \frac{m' (\varkappa_1 + \varkappa_2 \sqrt{-1}) l^2 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \sqrt{-1})}{m (\varkappa'_1 + \varkappa'_2 \sqrt{-1}) l^2 - (\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \sqrt{-1})}.$$

Wenn wir in diesen Ausdrücken die  $\varepsilon$ ,  $\varkappa$  mit  $\cos \vartheta$  und  $\sin \vartheta$  zu den neuen Coëfficienten  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varkappa_1$ ,  $\varkappa_2$  verschmolzen haben, so machen wir dabei die gewiss nicht unwahrscheinliche Annahme, dass sowohl die Amplitudenverhältnisse  $\frac{A}{\mathfrak{U}}$  als die Verzögerungen  $\vartheta$  von der Schwingungsdauer  $T$  des durchgehenden Lichtes unabhängig sind.

Unter dieser Voraussetzung erscheint der Ausdruck (81) als eine Erweiterung des früher erhaltenen, in welchem die imaginären Glieder fehlten.

Was seine Berechtigung betrifft, so lehrt eine einfache Ueberlegung, dass derselbe auf das Innere eines unendlich ausgedehnten Mittels nicht bezogen werden kann. Rings um einen im Inneren liegenden schwingenden Punkt ist die Umgebung in Bezug auf positive und negative Coordinaten symmetrisch angeordnet, und daher müssen auch die auf ihn einwirkenden Kräfte jedesmal für die Verschiebung  $\eta=0$  verschwinden; die angenommenen  $\vartheta$  wären also nicht bloß mit gleichem Rechte positiv wie negativ zu nehmen, sondern es müssten auch gleich viele Glieder mit positivem wie mit negativem  $\vartheta$  eingeführt werden, so dass sie sich gegenseitig aufheben würden.

Anders verhält es sich für die oberflächlichen Schichten, für welche ja im ruhenden Mittel oberhalb und unterhalb jedes Punktes einer senkrecht zur Grenzfläche gezogenen Geraden die symmetrische Gruppierung fehlt. Und ebenso begreift sich, dass die  $\vartheta$  für die Eintrittsfläche des einen Mittels positiv und für die eines anderen negativ ausfallen können.

Diese Erwägung zwingt dann behufs Ueberführung des Schwingungsgesetzes der Grenzschichten in das des Inneren, dass man annimmt:

$$\mathfrak{A} = A(1 \pm \alpha e^{\beta z}), \quad \vartheta = \pm \vartheta_0 e^{\gamma z}$$

und entsprechend für kleine  $\vartheta$ :

$$(82) \quad \begin{aligned} A &= \mathfrak{A}, & \varepsilon_1 &= \varepsilon_i, & \varepsilon_2 &= \pm \varepsilon_0 e^{\gamma' z}, \\ & & \kappa_1 &= \kappa_i, & \kappa_2 &= \pm \kappa_0 e^{\gamma'' z}. \end{aligned}$$

Darin sind jedoch auch die Coefficienten  $\gamma$  als so klein zu denken, dass bei den vorerwähnten Differentiationen noch die Quotienten  $\frac{dp}{dz}$  und  $\frac{dq}{dz}$  vernachlässigt werden dürfen.

Aehnlich wie die Eintrittsschichten des Mittels wirken die Austrittsschichten desselben. Für den austretenden Strahl ist indess die Dissymmetrie der Anordnung von ent-



gegengesetzter Lage wie für den eintretenden, und daher werden sich für beide in Ausdruck (81) die Vorzeichen von  $\varepsilon_2$ ,  $\kappa_2$  umkehren. Damit wird dann die Vergrößerung des Extinctionscoefficienten zur Verkleinerung oder umgekehrt, und die entsprechende elliptische Polarisirung wechselt eventuell das Zeichen.

Entwickelt man schliesslich für dioptrisch einfache Mittel aus Gl. (81) das Brechungsverhältniss  $n$  als Function der Wellenlänge  $\lambda$ , so erhält man statt der früheren Beziehung <sup>1)</sup>:

$$n = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\left(n_\infty + \frac{\lambda}{L}\right)^2 - D'} \pm \sqrt{\left(n_\infty - \frac{\lambda}{L}\right)^2 - D'} \right\}$$

nunmehr die folgende:

$$(83) \quad n = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\left(a_\infty + b_\infty \sqrt{-1} + \frac{\lambda}{L_1 + L_2 \sqrt{-1}}\right)^2 - (D_1 + D_2 \sqrt{-1})} \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(a_\infty + b_\infty \sqrt{-1} - \frac{\lambda}{L_1 + L_2 \sqrt{-1}}\right)^2 - (D_1 + D_2 \sqrt{-1})} \right\}.$$

Darin ist zur Abkürzung gesetzt:

$$(84) \quad (a_\infty + b_\infty \sqrt{-1})^2 - 1 = \frac{m' \kappa_1 + \kappa_2 \sqrt{-1}}{m \kappa'_1 + \kappa'_2 \sqrt{-1}} \\ (a_0 + b_0 \sqrt{-1})^2 - 1 = \frac{m' \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \sqrt{-1}}{m \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \sqrt{-1}} \\ (a_\infty + b_\infty \sqrt{-1})^2 - (a_0 + b_0 \sqrt{-1})^2 = (D_1 + D_2 \sqrt{-1}) \\ (L_1 + L_2 \sqrt{-1}) = \frac{\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \sqrt{-1}}{\kappa'_1 + \kappa'_2 \sqrt{-1}},$$

und beziehen sich die Werthe  $a_\infty$ ,  $b_\infty$  auf  $\lambda = \infty$ ,  $a_0$ ,  $b_0$  auf  $\lambda = 0$ .

Aus dieser Gleichung lässt sich dann mittelst bekannter algebraischer Operationen auch das einem beliebigen  $\lambda$  entsprechende  $a$  und  $b$  ableiten. Wie man die

1) l. c. p. 472.

sechs Constanten derselben aus drei gegebenen complexen Brechungsverhältnissen, also aus drei Paaren einander entsprechender gegebener Werthe  $a'$ ,  $b'$ ;  $a''$ ,  $b''$ ;  $a'''$ ,  $b'''$  vermöge Gl. (81) ermittelt, ist ohne weiteres einleuchtend. Lügen blos die direct bei irgendwelchem Einfallswinkel  $e$  beobachteten Werthe  $v'$ ,  $q'$ ;  $v''$ ,  $q''$ ;  $v'''$ ,  $q'''$  vor, so wären dieselben erst mittelst bekannter Formeln auf senkrechte Incidenz zu reduciren.

\* \* \*

Ziehen wir jetzt aus vorstehender Untersuchung das allgemeine Facit, so lässt sich dasselbe dahin aussprechen, dass die Annahme einer hydrodynamischen Dilatation des Aethers nicht blos unnöthig ist, sondern sogar mit allen experimentell festgestellten Eigenschaften der total reflectirenden und absorbirenden Mittel in Widerspruch steht.

Bei Verwerfung derselben sind dann die Grundsätze der Gleichheit der drei Drehungscomponenten und der linearen Dilatation parallel der Trennungsfläche die einzigen von unbeschränkter Gültigkeit.

Bonn, Ende August 1877.

---

### IX. *Ein neuer Quecksilbercommutator; von J. W. Giltay in Dordrecht.*

Unter den Commutatoren ist die Pohl'sche Wippe infolge ihrer einfachen Handhabung sowie des sicheren und nie fehlenden Quecksilberschlusses jedenfalls der bequemste und verbreitetste.

Dennoch hat dieser Commutator zwei Nachtheile. Einmal befindet sich das Quecksilber frei an der Luft in

offenen Näpfchen, weshalb es bald schmutzig wird und beim raschen Commutiren und Transport verspritzt. Ferner hat die Pohl'sche Wippe keine Mittelstellung. Um den Strom gänzlich zu unterbrechen, muss man den Bügel ganz herausnehmen oder eine der Klemmschrauben lösen.

Zur Beseitigung dieser Fehler habe ich das Princip der Pohl'schen Wippe ganz umgekehrt, indem ich das Quecksilber durch seine eigene Schwere sich nach den Contactstiften begeben lasse, wobei es von der äusseren Luft ganz abgeschlossen ist.

In Taf. II Fig. 7a sind *A* und *B* zwei cylindrische, an beiden Seiten verschlossene Hohlräume. Jeder von diesen ist auf ungefähr ein Drittel mit Quecksilber gefüllt. Ausserdem enthält jeder Cylinder drei Metalldrähte; *II* und *II'* liegen an der unteren Seite, *a'*, *b'*, *a* und *b* dagegen an der oberen Seite. Die Drähte *b'* und *a* sind mit der Batterie, *II* und *II'* dagegen mit dem Galvanometer *G* verbunden. Ausserdem ist *a* mit *a'* und *b* mit *b'* permanent verbunden. In dieser Lage der Hohlräume kann die Batterie offenbar keinen Strom in das Galvanometer schicken.

Das ganze System werde nun um  $45^\circ$  in der Richtung des Pfeiles *P* gedreht (Taf. II Fig. 7b).

Das Quecksilber wird sich nach der unteren (linken) Seite der Cylinder begeben, wodurch die Drähte *a* und *b'* sowohl wie *II* und *II'* mit demselben in Contact gerathen. Der Strom wird jetzt von der Batterie aus den folgenden Weg nehmen: + *a*, Quecksilber, *II*, *G*, *II'*, Quecksilber, *b'* —. Wird das System in der Richtung des Pfeiles *Q* um  $45^\circ$  gedreht (Taf. II Fig. 7c), so ist der Stromweg jetzt: + *a*, punktirte Linie, *a'*, Quecksilber, *l*, *G*, *l'*, Quecksilber, *b*, punktirte Linie, *b'* —.

Die praktische Ausführung dieses schematischen Commutators ist Taf. II Fig. 7 perspectivisch dargestellt. *A* ist ein viereckiger Klotz von irgendeinem harten Holze und ruht mittelst 4 horizontaler Stifte, wovon in der Figur nur zwei sichtbar sind, (*D* und *E*), auf zwei verticalen

Latten *BB*, die mit je vier Einschnitten versehen sind. Ausser den beiden Stiften *D* und *E* hat der Klotz an jeder Seite noch zwei solche Stifte *F* und *G*. Je nachdem sich der Klotz in der Richtung des Pfeiles *P* oder des Pfeiles *Q* um  $45^\circ$  dreht, ruht er auf den Stiften *D* und *F* oder *E* und *G*.

In diesen Klotz sind zwei cylindrische Löcher von ungefähr 1 cm Durchmesser gebohrt, welche mit den schematischen Hohlräumen der Fig. 7a übereinstimmen. Hat der Commutator die Lage von Fig. 7, so liegen diese Löcher mit ihren Axen *XX* und *YY* in einer Horizontalebene einander parallel. An der einen Seite sind sie durch eine Lederflansche und ein übergeschraubtes Brettchen verschlossen; an der anderen im Holze nicht ganz durchgebohrt. Jedes derselben ist ungefähr auf ein Drittel mit Quecksilber gefüllt und enthält ausserdem 3 Platin- oder platinirte Kupferdrähte. Der Fig. 7a analog liegt ein langer Platindräht an der unteren Seite der Löcher und zwei kurze Drähte an der oberen Seite.

Nach Taf. II Fig. 7a müssen die langen Platindrähte mit dem Galvanometer verbunden werden können. Dazu sind sie mit zwei Kupferdrähten *zz* verbunden, welche an der unteren Seite des Klotzes mit zwei leicht zu biegenden, mit Klemmschrauben *J* versehenen (in Fig. 7 unsichtbaren) Kupferdrähten verlöthet sind. Die beiden kurzen Platindrähte *a* und *b'* (Fig. 7a) sind nach dem Schema mit der Batterie verbunden, was ganz auf dieselbe Weise wie oben geschieht, so dass also *a* und *b'* mit zwei Klemmen *H* (wovon nur eine sichtbar ist) permanent verbunden sind.

Zur fernerer Verbindung von *a* mit *a'* und *b* mit *b'* (Fig. 7a) dienen zwei sich kreuzende von einander isolirte und durch ein aufgeschraubtes Brettchen verdeckte Kupferdrähte *KL* und *NM* (Fig. 7).

Das Instrument lässt also ganz entsprechend dem Schema 7a in seiner Mittelstellung keinen Strom durch und führt in den beiden anderen Stellungen dem Galvanometer entgegengesetzt gerichtete Ströme zu.

**X. Ueber Radiometererscheinungen  
in Flüssigkeiten; von A. Bergner in Ribnitz  
(Mecklenburg-Schwerin).**

Ähnliche Bewegungen wie in den Radiometern treten auch in Flüssigkeiten auf. Hängt man eine durch einen kleinen Magneten gerichtete Drehwage mit einer an einer Seite geschwärzten, an der andern vergoldeten, vertical schwebenden Glimmerscheibe in Schwefelkohlenstoff, welcher sich durch seine grosse Diathermansie und Beweglichkeit auszeichnet, und exponirt die geschwärzte Seite den Strahlen einer schwachen Wärmequelle, etwa eines Stearinlichtes, so wird die Scheibe zunächst bedeutend angezogen, nach kurzer Zeit jedoch wieder abgestossen. Ein Gleiches tritt ein, wenn man die Gefässwand mit der Hand erwärmt. Sobald man aber auf die Scheibe kräftige Sonnenstrahlen fallen lässt, wird sie sogleich oder doch nur nach sehr kurzer Anziehung stark zurückgestossen. Hängt man dagegen die Drehwage in durch Kochen von Luft befreites und dann rasch auf Zimmertemperatur abgekühltes Wasser, also in eine sehr adiathermane Flüssigkeit, so erfolgt bei schwacher Bestrahlung eine äusserst geringfügige Anziehung; exponirt man die Scheibe aber kräftigen Sonnenstrahlen, so wird dieselbe zunächst sehr merklich angezogen und erst nach längerer Zeit wieder zurückgestossen.

In Flüssigkeiten zeigt sich also ganz dieselbe Erscheinung wie in der Luft unter Atmosphärendruck, nur dass zur Zurückstossung der Scheibe in jenen eine erheblich geringere Intensität der Bestrahlung erforderlich ist, als in dieser. Auch ein Radiometer lässt sich in Schwefelkohlenstoff herstellen, wenn man die Flügel des Drehkreuzes aus verticalen Scheiben vorbezeichneter Art fertigt, und die Drehung desselben ist im Sonnenlichte ziemlich rasch. Ueberhaupt ist die Empfindlichkeit eines beweglichen Körpers in Schwefelkohlenstoff so gross, dass es äusserst

schwierig wird, eine Drehwage in demselben auch nur einigermaassen in die Ruhelage zu bringen. — Ebenso, wie in der Luft, lässt sich auch dadurch in Flüssigkeiten eine drehende Bewegung herstellen, dass man den Drehkörper an den entgegengesetzten verticalen Flächen und Enden von innen erwärmt. Man verfertigt aus dünnem Messingblech eine längliche Dose mit parallelen rechtwinkligen Flächen (normales Parallelepipedum), welche überall bis auf die entgegengesetzten Hälften der einander gegenüberliegenden Langseitenflächen doppelte Wände hat, deren Abstände von den Aussenwänden mit Asche gefüllt sind, welche ferner durch einen über der Mitte angebrachten Trichter, mittelst dessen sie schwimmt, gefüllt werden kann, welche endlich durch ein unter demselben in der Mitte an einem Drahte angebrachtes Gewicht in horizontaler Lage mit verticalen Seitenflächen in gewünschter Tiefe unter der Wasseroberfläche gehalten wird. Füllt man die Dose, nachdem sie in ein Gefäss voll kalten Wassers gebracht worden, durch eine feine Röhre mit heissem Wasser, so beginnt sie sofort sich um ihren Mittelpunkt in der Richtung zu drehen, dass die einfachen, nicht durch Asche isolirten, also die erwärmten Wandflächen angezogen werden.

Wenn sonach die Anziehung und Abstossung durch Wärme in allen Arten nicht fester Materien stattfindet, so liegt der Gedanke nahe, dass auch die Ursache derselben überall die gleiche sei, und es könnte daher vorstehende Mittheilung vielleicht mit dazu dienen, den Grund jener Erscheinung mit grösserer Sicherheit, als bisher möglich war, festzustellen.

Ribnitz, den 27. Juli 1877.

---

**XI. Bemerkung über die Mittheilung des  
Herrn Prof. H. Herwig „über die sogenannte  
Unipolarität etc.“; von Dr. Meyerstein.**

Die Beschreibung des zu den Untersuchungen des Herrn Herwig über Unipolarität<sup>1)</sup> angewandten Instrumentes machte mir den Eindruck, als sei die Anwendung „langer, kräftiger Magnete“ zu einem astatischen Nadelpaare etwas ganz neues, indem Hr. Herwig die bereits bekannten Vorzüge der „gestreckten“ Magnete gegen die gedrunghenen von gleicher Masse besonders hervorhebt.

Ich fühle mich zu der Erklärung veranlasst, dass mir die Construction eines astatischen Nadelpaares mit langen, kräftigen Magneten von Hrn. Wilhelm Weber schon vor fast 25 Jahren zur Anfertigung eines solchen Systems für ihn selbst angegeben ist und dass ich nach diesem Principe<sup>2)</sup> die empfindlichsten Multiplicatoren seit jener Zeit ausgeführt habe.

Eine Zeichnung des von W. Weber im Jahre 1862 für die absolute Widerstandsmessung angewendeten Galvanometers mit astatischem Nadelpaare hat Hr. F. Kohlrausch<sup>3)</sup> gegeben. Diese Abbildung zeigt auch die Drehung des Spiegels um eine Verticalaxe. Die feine Verticalbewegung des Spiegels mittelst einer Schraube, wie sie Hr. Herwig angebracht hat, ist jedenfalls sehr zu empfehlen.

Aus welchem Grunde aber Hr. Herwig seinen Multiplicator in zwei Hälften theilt, ist mir nicht klar, da doch die mittleren Drahtwindungen, zum Nachtheile des

1) Wied. Ann. I. p. 516.

2) Vgl. Wilhelm Weber. Zur Galvanometrie. Gött. Nachr. X. 1862, insbesondere die Abschnitte 10, 11—14.

3) Pogg. Ann. Ergbd. VI.

Multiplicators, verloren gehen, wie dieses besonders in Abschnitt 12 zur Galvanometrie von W. Weber hervorgehoben ist. — Um einen Differentialmultiplicator zu erhalten, erreicht man die beste Wirkung, ohne einen jeden anderen Nachtheil, wenn man auf den Rahmen des Multiplicators gleichzeitig zwei zusammengelegte gleich lange und gleich starke Drähte wickelt. In der That ist der von Hrn. F. Kohlrausch angewandte Differentialmultiplicator so eingerichtet.

Dass man durch Aufwickeln so zusammengelegter Drähte von verschiedenen Dicken auf ein und denselben Rahmen dieselben Combinationen erzielen kann wie durch die beiden halben Multiplicatoren des Hrn. Herwig, versteht sich von selbst.

Göttingen, den 21. Sept. 1877.

---

XII. *Ueber die altägyptische Wage; von*  
*Alfred Wiedemann.*

---

Nach Rodwell (Nature IX. p. 8) kannten die alten Ägypter das Princip des Reiters an der Wage. Ich habe indess über 100 Abbildungen ägyptischer Wagen verglichen und gefunden, dass dies auf einem Irrthum beruht. Die ägyptische Wage ist eine einfache, gleicharmige; ein Haken oben am Ständer trägt an einem Faden ein Gewicht, also ein Senkloth. Bei der Abbildung wurde Haken und Gewicht, da Perspective den Ägyptern unbekannt war, als von der Seite gesehen, in die Ebene der Wage gezeichnet, so dass das Gewicht bei schadhafte[n] Darstellungen nicht am Haken, sondern am Wagebalken zu hängen scheint.